

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

HERAUSGEGEBEN VON

M. J. BUERGER · M. von LAUE · F. LAVES

G. MENZER · I. N. STRANSKI

BAND 113

Mit 146 Abbildungen im Text

VON LAUE—FESTSCHRIFT
II



FRANKFURT AM MAIN 1960
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H.

PRINTED IN GERMANY



Digitized by the Internet Archive
in 2023

Inhaltsverzeichnis des 113. Bandes

Max von Laue-Festschrift II

Ausgegeben im April 1960

<i>D. A. Bekoe and K. N. Trueblood</i> (Los Angeles), The crystal structure of tetracyanoethylene. (With 6 figures)	1
<i>G. A. Barclay and E. G. Cox</i> (Leeds, England), The structure of hemimorphite. (With 1 figure)	23
<i>Dorothy Crowfoot Hodgkin and M. J. Kamper</i> (Oxford), <i>K. N. Trueblood</i> (Los Angeles) and <i>J. G. White</i> (Princeton), Some observations on the structures of wet and air-dried crystals of vitamin B_{12} . (With 4 figures)	30
<i>Yoshiro Kainuma and William N. Lipscomb</i> (Minneapolis, Minn.), On the geometrical interpretation of statistical relations between signs or phases of structure factors. (With 6 figures)	44
<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Mass.), Note on reduced cells. (With 1 figure)	52
<i>G. S. Parry and L. Glasser</i> (London), A crystallographic investigation and the twinning behaviour of tripotassium hydrogen disulphate, $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$. (With 3 figures)	57
<i>E. Brun, St. Hafner, P. Hartmann, F. Laves und H. H. Staub</i> (Zürich), Magnetische Kernresonanz zur Beobachtung des Al, Si-Ordnungs/Unordnungsgrades in einigen Feldspäten. (Mit 5 Abbildungen)	65
<i>D. Jerome Fisher</i> (Chicago), A new universal-type microscope. (With 8 figures)	77
<i>Tei-ichi Ito and Hisashi Muraoka</i> (Tokyo), Nakaséite, an andorite-like new mineral. (With 2 figures)	94
<i>M. Renninger</i> (Marburg), Die „verbotenen“ Reflexe von Diamant, Silicium und Germanium. (Mit 2 Abbildungen)	99
<i>W. Hoppe und G. Will</i> (München), Die Röntgenstrukturanalyse von Phyllochlorinester. (Mit 20 Abbildungen)	104
<i>H. Brasseur et H. Potdevin</i> (Liège), Considérations sur les propriétés et les constitutions de certains minéraux uranifères. (Avec 4 figures)	132
<i>C. Hermann</i> (Marburg), Zur Nomenklatur der Gitterkomplexe. (Mit 2 Abbildungen)	142
<i>G. Menzer</i> (München), Über Raumgruppensymbole. (Mit 10 Abbildungen)	155
<i>G. Menzer</i> (München), Symbole der Gitterkomplexe	178
<i>A. Neuhaus</i> (Bonn), Über die Ionenfarben der Kristalle und Minerale am Beispiel der Chromfärbungen. (Mit 6 Abbildungen)	195

<i>David H. Templeton</i> (Berkeley, California), Least squares and choice of origin in polar space groups.	234
<i>H. Jagodzinski</i> und <i>I. Oppermann</i> (Würzburg), Die vorläufige Kristallstrukturbestimmung der Phosphornitrilfluoride. (Mit 5 Abbildungen)	241
<i>Erwin Parthé</i> (Cambridge, Mass.), A new powerful method for calculating one-dimensional Madelung constants. (With 3 figures)	251
<i>F. Laves</i> (Zürich), Al/Si-Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte. (Mit 12 Abbildungen)	265
<i>William L. Brown</i> (Zürich), Lattice changes in heat-treated plagioclases. The existence of monalbite at room temperature. (With 19 figures)	297
<i>William L. Brown</i> (Zürich), The crystallographic and petrologic significance of peristerite unmixing in the acid plagioclases. (With 2 figures)	330
<i>Robert Euler</i> und <i>Erwin Hellner</i> (Marburg), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinites, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$. (Mit 5 Abbildungen)	345
<i>G. Carrai</i> und <i>G. Gottardi</i> (Pisa), The crystal structure of xanthates: I. Arsenious xanthate. (With 4 figures)	373
<i>G. Weitz</i> und <i>E. Hellner</i> (Marburg), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	385
<i>Theo Hahn</i> (Frankfurt/Main), Systematische Einflüsse bei Verfeinerung der Kristallstruktur von Diglycinhydrochlorid. (Mit 2 Abbildungen)	403
<i>W. M. Meier</i> (Pasadena, California), The crystal structure of natrolite. (With 5 figures)	430
<i>B. V. R. Murty</i> (Allahabad, India), Refinement of the structure of anthraquinone. (With 8 figures)	445
<i>Walter M. Macintyre</i> und <i>George Thomson</i> (Glasgow), Measurement of x-ray intensities from reversed films. (With 1 figure)	466
<i>Ludwig Merker</i> und <i>Hans Wondratschek</i> (Würzburg), Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur, III. Weitere Möglichkeiten des isomorphen Ersatzes im Gitter der Blei-Apatite (Pyromorphite)	475
<i>Carl W. F. T. Pistorius</i> (Los Angeles), Lattice constants of synthetic gerhardtite (orthorhombic basic cupric nitrate)	478
Errata	480
Autorenregister zu Band 113	481
Sachregister zu Band 113.	482

The crystal structure of tetracyanoethylene*

By D. A. BEKOE** and K. N. TRUEBLOOD

Department of Chemistry, University of California, Los Angeles

With 6 figures

(Received June 12, 1959)

Auszug

Die Raumgruppe des Tetracyanoäthylens $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ ist $P2_1/n$, die Gitterkonstanten sind $a = 7,51$, $b = 6,21$, $c = 7,00$ Å, $\beta = 97^\circ 10'$. Die Elementarzelle enthält zwei zentrosymmetrische Moleküle. Die Struktur wurde mittels einer verschärften dreidimensionalen Patterson-Synthese bestimmt; die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Daten der Wärmeschwingung, die sich aus der Verfeinerung ergaben, wurden zur Berechnung von Schwankungskorrekturen der scheinbaren Atomabstände benutzt. Die korrigierten Abstände sind für die C=C-Bindung $1,317 \pm 0,009$ Å, für die zwei kristallographisch unabhängigen C–C-Bindungen $1,454 \pm 0,007$ und $1,443 \pm 0,006$ Å, für die beiden unabhängigen C–N-Bindungen $1,15 \pm 0,012$ Å. Alle Atome weichen um weniger als 0,01 Å von der durch die Ausgleichsrechnung bestimmten Ebene des Moleküls ab.

Abstract

Tetracyanoethylene, $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, forms monoclinic crystals of space group $P2_1/n$, with $a = 7.51$, $b = 6.21$, $c = 7.00$ Å and $\beta = 97^\circ 10'$. There are two centrosymmetric molecules in the unit cell. The structure was solved with the aid of a sharpened three-dimensional Patterson synthesis and was refined by least-squares methods. The thermal vibration parameters resulting from the refinement were analyzed to provide approximate librational corrections to the apparent bond distances. The corrected distances, with their estimated standard deviations, are: the central double bond, 1.317 ± 0.009 Å; the two crystallographically independent C–C bonds, 1.454 ± 0.007 and 1.443 ± 0.006 Å; the

* This research was supported by the United States Air Force through the Air Force Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command under contract No. AF 18(600)–857. Reproduction in whole or in part is permitted for any purpose of the United States Government.

** Present address: Department of Chemistry, University College of Ghana, Achimota, Ghana, West Africa.

two independent C—N bonds, 1.15 ± 0.012 Å. The larger standard deviations and lower precision for the latter bonds reflect uncertainties in the librational corrections. No atom in the molecule is as much as 0.01 Å from the least-squares plane through the molecule.

Introduction

Tetracyanoethylene, $C_2(CN)_4$, (TCE) is a novel compound with many unusual chemical properties¹, which include the formation of strong-colored molecular complexes with aromatic hydrocarbons. It is, in fact, the strongest π -acid known² and forms a number of crystalline complexes. In attempting to establish the nature of these complexes, it would be worthwhile to know not only the relative orientation of, and intermolecular distances between, the donor and acceptor molecules, but also the precise changes, if any, in the structure of each of the components of the complex relative to its structure in the pure state. A precise determination of the structure of TCE was thus deemed of value not only for correlation with the properties of the molecule itself, but also to serve as a standard for comparison with the structure of TCE in its crystalline complexes.

Experimental

A sample of tetracyanoethylene was kindly supplied to us by Dr. T. L. CAIRNS. Recrystallization from a mixture of carbon tetrachloride and ethyl acetate gave tabular monoclinic crystals; the crystals were somewhat elongated along what was later designated as [001]. Unit cell dimensions were determined from zero-layer Weissenberg photos about b and c which had been calibrated with superimposed sodium chloride powder photographs; they are $a = 7.51$, $b = 6.21$, $c = 7.00$ Å and $\beta = 97^\circ 10'$. The estimated standard deviations are about 0.1% and 0.1° respectively. The observed density (1.318 g/ml) corresponds to two (2.007) molecules in the unit cell. Systematic extinctions establish the space group as $P2_1/n$; thus the molecule is centrosymmetric in the crystal. (On one occasion, a different crystal form was obtained on recrystallization from methylene chloride-ethyl acetate; preliminary x-ray photographs indicated that it was hexagonal or trigonal, but it was not investigated further.)

Intensity photographs were taken about the b and c axes by the multiple-film method with $CuK\alpha$ radiation. Because TCE has a significant vapor pressure at room temperature, crystals tend to disappear by sublimation; the crystals used for the intensity photographs were therefore enclosed in thin-walled capillaries. The dimensions of the

crystals were about $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm. No absorption corrections were made; however, from the absorption coefficient of TCE for $\text{Cu } K\alpha$ (0.90 mm^{-1}) it is estimated that the *maximum* absorption error would be of the order of 10% in F_0 , ignoring the small additional correction due to the capillary. Although the average absorption error is far smaller, these errors might be expected to lead to small systematic errors in the temperature factors; this possibility is discussed further below.

Intensities were estimated visually; variation of the film-to-film factor with equi-inclination angle was taken into account and the usual corrections were applied. Of the 740 independent reflections within the copper sphere, 447 were observed, and an additional 74 were accessible but were too weak to be measured. Independent intensity estimates of the same reflections on different films and from different crystals showed an average deviation from their mean of about 8%; thus the average deviation of the corresponding observed structure factors from the mean value accepted is about 4%.

All calculations were made on SWAC by procedures which have been described elsewhere^{3,4}.

Determination and refinement of the structure

The first step in the structure analysis was the calculation of a sharpened three-dimensional Patterson function, from which the origin peak was removed⁵. The sharpening function was $\sum_i f_i^2 \exp(-4s^2)$ and the modification function was $s^4 \exp(-19s^2)$, where $s = (\sin \theta)/\lambda$. Interpretation of this Patterson distribution proved straightforward upon consideration of the expected geometry of the TCE molecule and the fact the center of the molecule must necessarily lie at a center of symmetry, which can be chosen as the origin. For convenience in the ensuing discussion, we shall number the atoms as indicated in Fig. 1, which is a representation of the molecular configuration assumed in the interpretation of the Patterson function.

Two of the strongest peaks (*A* and *B*) are at 1.25 and 1.4 Å from the origin of the Patterson function, and collinear with each of these is a second prominent peak (*C* and *D* respectively) at about 2.7 Å. There are no other peaks in the region expected for bonded pairs (1.1–1.5 Å). The lines formed by *A*–*C* and *B*–*D* together with the peaks equivalent to them by symmetry, form a nearly hexagonal pattern about the origin. The fact that there are only two separate peaks in the bonding region indicates that the molecule is oriented in such a way that the third peak expected in this region coincides with one of the other two.

Two trial structures consistent with this interpretation were tried; only one of these gave reasonably good qualitative agreement with the observed structure factors. Two successive three-dimensional Fourier syntheses were then calculated; each showed the five atoms of the asymmetric unit in the expected positions. In the second of these, for which an overall isotropic temperature factor of 3.0 \AA^2 was used, the nitrogen peak heights were 7.6 and 8.3 e/\AA^3 , the carbons 6.7 – 7.2 e/\AA^3 , and there were no other maxima above about 0.7 e/\AA^3 .

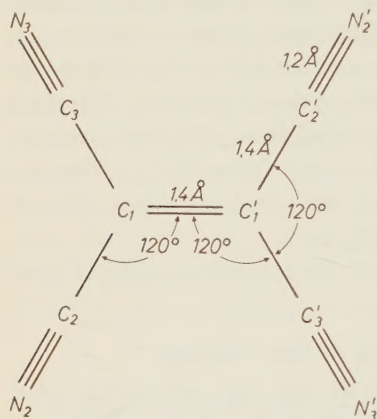


Fig. 1. Numbering scheme and assumed molecular configuration

Least-squares refinement was then begun; the full 46×46 matrix for the 9 parameters per atom and an overall scale factor (for the F_o) was calculated in each cycle of refinement. The full shifts called for were applied to each of the parameters in each cycle. Weights were assigned as follows: $F_o \geq 4.0$, $\sqrt{w} = 4.0/F_o$; $F_o \leq 4.0$, $\sqrt{w} = F_o/4.0$. The unobserved reflections were included with $F_o = 0.707 F_{\min}$; F_{\min} varied from 0.6 to 1.4 in different regions of reciprocal space. Convergence was rapid (Table 1).

In the last two cycles (4 and 5), the maximum shift in a position parameter was 0.0012 \AA and the average shift was 0.0004 \AA , which is about 10 per cent of the estimated standard deviation. The maximum shifts in the temperature factors in these cycles were also appreciably less than the standard deviations; the maximum shift in any B in the final cycle was 0.04 \AA^2 .

Table 1. Progress of the refinement

Parameters from	R	$\Sigma w(\Delta F)^2$
Second 3D Fourier synthesis . . .	0.235	86000
First least-squares cycle	0.121	26000
Second least-squares cycle	0.106	9245
Third least-squares cycle	0.0919	6782
Fourth least-squares cycle	0.0913	6745
Fifth least-squares cycle	0.0912 (0.083*)	**

* If the two strongest reflections, 110 and 210, are omitted.

** Not evaluated for this set of parameters.

The form factors used in the above calculation were those of McWEENY for nitrogen⁶ and for trigonally bonded carbon⁷, averaged over different possible orientations. Two least-squares cycles were also run in which the McWEENY diamond f curve⁷ was used in place of the graphite f curve. The starting point was the parameter set resulting from the third least-squares cycle; the sums of the squares of the residuals were 7706 and 7122 respectively, the corresponding values of R being .0980 and .0974. The maximum change in a position parameter from those of the fifth refinement cycle above was 0.003 Å; the average was 0.001 Å. As might be expected, the effect on the temperature factors was larger, the maximum change being about 4 per cent, which is just about the estimated standard deviation (e.s.d.) of these values; the average shift was about 2 per cent, and most were increases. A comparison of the signs of the structure factors calculated with the second set of parameters of this diamond- f set showed just two changes, both for very weak reflections. In summary, the relative values of the sums of the residuals, and of R in the parallel refinement cycles, suggest that the graphite curve is preferable, but all indications are that use of the diamond curve would not have altered the answers obtained significantly.

The final least-squares parameters were used in the calculation of differential Fourier syntheses with both the observed and calculated structure factors, as well as of a difference synthesis over the entire asymmetric unit. The maximum shift in a position parameter indicated by the differential syntheses was 0.0012 Å and the average shift indicated was 0.0003 Å. The maximum difference in curvature of the electron density at an atom between the observed and calculated syntheses was 3.0 per cent; the average difference was 1.1 per cent (Table 2). Thus convergence appeared to be complete by both the least

Table 2. *Ratios of final observed and calculated peak heights and curvatures**

	ρ	$\partial^2\rho/\partial x^2$	$\partial^2\rho/\partial y^2$	$\partial^2\rho/\partial z^2$	Mean curvature ratio
C ₁	0.986	1.009	1.003	0.997	1.003
C ₂	0.980	0.979	0.985	0.991	0.985
C ₃	0.997	1.001	1.003	1.007	1.004
N ₂	0.976	1.020	1.014	1.006	1.013
N ₃	0.999	1.015	1.030	1.011	1.019
Mean	0.988	1.005	1.007	1.002	1.005

* Observed value over calculated value in each case.

squares and the Fourier criteria. The maximum density in the final difference map was $0.40 \text{ e}/\text{\AA}^3$; this occurred in a rather broad region of low positive density far from any of the atoms, and is not considered significant.

Table 3. *Position parameters*

	Patterson function	Least squares	e.s.d.	e.s.d. Å
C_1 x	0.025	0.0028	.00048	.0036
	y	—0.0392	.00056	.0035
	z	—0.0866	.00064	.0045
C_2 x	0.100	0.0860	.00058	.0044
	y	0.0832	.00061	.0038
	z	—0.2279	.00074	.0052
C_3 x	—0.045	—0.0756	.00055	.0041
	y	—0.2436	.00062	.0039
	z	—0.1465	.00068	.0048
N_2 x	0.175	0.1516	.00065	.0049
	y	0.1776	.00067	.0042
	z	—0.3379	.00075	.0053
N_3 x	—0.115	—0.1377	.00055	.0041
	y	—0.4037	.00059	.0037
	z	—0.1933	.00067	.0047

Table 4. *Temperature factors**

	C_1	C_2	C_3	N_2	N_3
B_{11}	0.0131	0.0174	0.0162	0.0335	0.0255
(e. s. d.)	.0008	.0008	.0008	.0012	.0010
B_{22}	0.0142	0.0189	0.0155	0.0269	0.0203
(e. s. d.)	.0010	.0010	.0010	.0011	.0010
B_{33}	0.0256	0.0240	0.0248	0.0340	0.0349
(e. s. d.)	.0016	.0015	.0014	.0015	.0014
B_{12}	0.0005	—0.0065	0.0000	—0.0075	—0.0094
(e. s. d.)	.0012	.0015	.0014	.0019	.0016
B_{13}	0.0040	0.0129	0.0046	0.0287	0.0019
(e. s. d.)	.0017	.0016	.0015	.0022	.0017
B_{23}	0.0027	—0.0034	0.0003	0.0022	—0.0037
(e. s. d.)	.0016	.0018	.0018	.0021	.0019
B_{11} (\AA^2)	2.91	3.86	3.60	7.44	5.66
B_{22} (\AA^2)	2.19	2.92	2.39	4.15	3.13
B_{33} (\AA^2)	4.94	4.63	4.78	6.56	6.73

* The e.s.d.'s quoted here do not include allowance for the effects of possible absorption errors. Hence they are probably somewhat underestimated.

Table 3 lists the final position parameters of the least-squares refinement together with their standard deviations as evaluated from the inverse of the matrix of the normal equations. The parameters derived from the Patterson function are also listed for comparison; they differ from the final parameters by an average of 0.14 Å, with a maximum discrepancy of 0.34 Å.

The thermal vibration parameters are given in two forms in Tables 4 and 5. Table 4 lists the B_{ij} , together with their standard deviations, in dimensionless units; the values of the B_{ii} are given in Å² also for convenience. Table 5 gives the direction cosines of the principal axes of the ellipsoid of vibration for each atom, together with the r.m.s. displacement (in Å) parallel to each of these axes. The direction cosines are referred to an orthogonal axial system made up of a^* , b , and c .

Table 5. *Parameters of the vibration ellipsoids*

Atom	Axis	R.m.s. displacement	Direction cosines with respect to		
		(Å)	a^*	b	c
C ₁	1	0.19	0.9981	0.0535	— 0.0321
	2	0.17	— 0.0560	0.9951	— 0.0818
	3	0.25	0.0276	0.0834	0.9961
C ₂	1	0.21	0.6212	— 0.4581	— 0.6358
	2	0.18	0.4974	0.8575	— 0.1318
	3	0.26	0.6056	— 0.2343	0.7605
C ₃	1	0.21	0.9998	0.0023	— 0.0210
	2	0.17	— 0.0025	0.9999	— 0.0104
	3	0.25	0.0209	0.0105	0.9997
N ₂	1	0.34	0.8172	— 0.0857	0.5700
	2	0.22	0.3889	0.8119	— 0.4354
	3	0.25	— 0.4254	0.5775	0.6968
N ₃	1	0.27	0.8813	— 0.3178	0.3496
	2	0.19	0.3061	0.9477	0.0897
	3	0.30	— 0.3599	0.0280	0.9326

The final observed and calculated structure factors are listed in Table 6. The standard deviation of the final scale factor, evaluated in the least-squares calculation, was 1.1 per cent; the agreement of observed and calculated peak heights (Table 2) indicates that the scale factor is indeed approximately correct. For only three of the 74 unobserved reflections was the final calculated structure factor greater

Table 6. *Observed and calculated structure factors**

hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
200	200	257	$\bar{5}12$	11	-9	920	25	-29	$\bar{5}23$	15	-7	$\bar{5}34$	52	-11
400	142	-146	$\bar{5}12$	49	57	$\bar{5}21$	39	41	$\bar{4}23$	55	54	$\bar{5}34$	52	52
600	9	8	$\bar{4}12$	67	66	$\bar{8}21$	19	-15	$\bar{3}25$	32	-36	$\bar{5}34$	58	-56
800	15	15	$\bar{3}12$	35	-32	$\bar{7}21$	53	59	$\bar{2}25$	< 1	-2	$\bar{5}34$	24	25
901	24	23	$\bar{2}12$	258	-259	$\bar{6}21$	< 10	5	$\bar{1}25$	16	-17	$\bar{5}34$	27	25
$\bar{7}01$	< 9	8	$\bar{1}12$	18	-18	$\bar{5}21$	24	-21	025	14	-12	$\bar{5}34$	14	-15
$\bar{5}01$	13	11	012	375	-379	$\bar{4}21$	131	-137	105	< 5	5	$\bar{5}34$	18	-17
$\bar{3}01$	164	169	112	59	59	$\bar{3}21$	34	-50	205	52	50	$\bar{5}34$	105	-105
$\bar{1}01$	257	257	212	137	130	$\bar{2}21$	129	-129	325	46	-47	$\bar{5}34$	55	-55
101	281	296	512	44	42	$\bar{1}21$	107	115	425	18	-21	$\bar{5}34$	51	-57
301	100	103	412	74	98	021	595	551	135	19	21	$\bar{5}34$	11	-9
$\bar{8}02$	28	22	512	57	55	121	64	57	254	56	-56	$\bar{5}35$	< 5	-6
$\bar{6}02$	21	19	712	25	35	221	52	45	354	42	40	$\bar{5}35$	< 6	2
$\bar{4}02$	165	159	$\bar{9}13$	19	15	321	51	50	454	25	24	$\bar{5}35$	10	-10
$\bar{2}02$	391	333	$\bar{8}13$	14	-10	421	108	-154	554	52	56	$\bar{5}35$	6	-11
002	377	-360	$\bar{7}13$	55	55	521	113	114	654	54	57	$\bar{5}35$	14	17
202	235	-255	$\bar{6}13$	15	17	621	18	-22	754	40	42	$\bar{5}35$	58	-56
402	132	133	$\bar{5}13$	55	-46	722	15	12	854	< 6	2	$\bar{5}35$	53	51
602	54	56	$\bar{4}13$	25	-20	$\bar{8}02$	15	15	954	26	26	$\bar{5}35$	4	-5
903	55	-28	$\bar{3}13$	121	-111	$\bar{7}02$	15	-15	054	58	-57	$\bar{5}35$	12	-11
$\bar{7}03$	15	16	$\bar{2}13$	52	45	$\bar{6}02$	40	-41	154	28	25	$\bar{5}35$	11	-11
$\bar{5}03$	105	109	$\bar{1}13$	84	-69	$\bar{5}02$	81	-75	$\bar{3}31$	100	-95	$\bar{5}35$	10	-10
$\bar{3}03$	27	26	013	107	36	$\bar{4}02$	11	-6	$\bar{2}31$	52	-50	$\bar{5}35$	24	-25
$\bar{1}03$	154	-110	113	50	-45	$\bar{3}22$	52	-60	$\bar{1}31$	55	54	$\bar{5}35$	9	-8
103	158	-125	213	121	-117	$\bar{2}22$	110	-109	$\bar{0}31$	105	104	$\bar{5}35$	63	57
303	65	-59	513	35	50	$\bar{1}02$	57	-57	$\bar{0}31$	55	54	$\bar{5}35$	72	55
703	28	29	413	61	-56	$\bar{0}22$	52	-55	154	154	157	$\bar{5}35$	< 6	5
$\bar{8}04$	55	-28	513	54	56	122	21	-22	151	16	2	$\bar{5}35$	52	50
$\bar{6}04$	16	-15	613	24	31	222	145	147	251	47	-46	$\bar{5}35$	10	-10
$\bar{4}04$	16	21	$\bar{9}14$	11	-12	322	< 6	1	351	57	56	$\bar{5}35$	15	-15
$\bar{2}04$	149	-149	$\bar{8}14$	9	-7	422	92	-85	451	48	45	$\bar{5}35$	15	12
004	88	-74	$\bar{7}14$	44	-50	522	< 6	-1	551	28	-25	$\bar{5}35$	< 5	5
204	61	64	$\bar{6}14$	10	11	622	26	28	651	50	47	$\bar{5}35$	4	-11
404	45	-56	$\bar{5}14$	57	-50	$\bar{7}23$	15	-12	752	28	-25	$\bar{5}35$	< 8	-8
604	28	-25	$\bar{4}14$	58	-61	$\bar{8}23$	16	17	$\bar{8}52$	< 10	5	$\bar{5}35$	15	-15
$\bar{7}05$	10	-7	$\bar{3}14$	25	31	$\bar{7}23$	45	-45	054	48	-47	$\bar{5}35$	52	50
$\bar{5}05$	102	-110	$\bar{2}14$	69	-70	$\bar{6}23$	16	-18	$\bar{3}52$	58	57	$\bar{5}35$	57	-58
$\bar{3}05$	105	-111	$\bar{1}14$	19	25	$\bar{5}23$	21	-17	$\bar{2}52$	58	-57	$\bar{5}35$	42	41
105	15	15	014	98	99	$\bar{4}23$	54	-56	$\bar{1}52$	20	-17	$\bar{5}35$	28	27
110	204	273	114	52	-48	$\bar{3}23$	68	65	$\bar{0}52$	65	-67	$\bar{5}35$	62	65
210	299	-259	214	25	18	$\bar{2}23$	49	51	$\bar{0}52$	20	-20	$\bar{5}35$	55	55
310	131	147	514	55	-55	$\bar{1}23$	15	-14	052	55	5	$\bar{5}35$	48	48
410	69	-51	414	25	-25	023	148	-150	152	155	165	$\bar{5}35$	< 8	-8
510	55	56	514	21	-19	123	< 5	-2	252	116	118	$\bar{5}35$	48	-48
610	19	21	$\bar{8}15$	9	-6	223	129	-134	352	55	54	$\bar{5}35$	55	-58
710	< 6	1	$\bar{7}15$	45	-45	323	54	49	452	15	-15	$\bar{5}35$	50	-50
810	9	12	$\bar{6}15$	45	-50	423	52	50	552	< 10	8	$\bar{5}35$	50	-50
910	25	20	$\bar{5}15$	28	-52	523	45	-8	652	58	-55	$\bar{5}35$	15	-12
$\bar{9}11$	15	-15	$\bar{4}15$	55	-55	623	20	18	753	< 6	-8	$\bar{5}35$	< 9	-2
$\bar{8}11$	25	24	$\bar{3}15$	50	59	724	29	-29	853	< 8	5	$\bar{5}35$	28	24
$\bar{7}11$	< 9	-1	$\bar{2}15$	25	-19	$\bar{6}24$	11	-14	953	55	-52	$\bar{5}35$	80	-80
$\bar{6}11$	54	55	$\bar{1}15$	58	58	024	38	-44	053	50	57	$\bar{5}35$	52	52
$\bar{5}11$	92	98	015	49	-55	$\bar{3}24$	40	55	153	50	54	$\bar{5}35$	110	-110
$\bar{4}11$	85	87	115	18	10	$\bar{2}24$	50	-51	253	62	-55	$\bar{5}35$	18	16
$\bar{3}11$	8	2	215	11	-15	$\bar{1}25$	5	9	353	21	25	$\bar{5}35$	54	50
$\bar{2}11$	156	-157	515	< 5	2	024	48	50	453	30	-31	$\bar{5}35$	86	75
$\bar{1}11$	44	-45	415	9	5	124	69	-66	553	57	-59	$\bar{5}35$	12	-13
011	78	64	020	15	11	024	58	60	653	< 5	-5	$\bar{5}35$	< 8	2
111	62	-58	120	45	-50	124	44	-45	753	20	-19	$\bar{5}35$	69	-64
211	595	525	220	84	85	225	25	-25	853	40	-44	$\bar{5}35$	61	-60
311	106	-104	320	52	-48	324	15	-17	953	20	24	$\bar{5}35$	16	-16
411	110	105	420	68	68	424	52	-55	053	57	-51	$\bar{5}35$	< 10	-1
511	18	-19	520	54	-52	524	11	-10	153	18	-13	$\bar{5}35$	25	-15
$\bar{9}12$	< 6	7	620	44	57	625	20	-25	254	14	-16	$\bar{5}35$	21	20
$\bar{8}12$	< 10	9	720	< 6	7	725	18	-16	354	< 5	-1	$\bar{5}35$	< 8	-5
$\bar{7}12$	55	52	820	45	40	825	24	-25	454	15	17	$\bar{5}35$	< 6	-5

Table 6. (*Continued*)

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
443	< 6	7	450	53	- 59	053	< 9	- 3	261	15	- 18	365	45	45
543	18	- 16	550	18	17	153	27	- 23	161	77	- 73	265	< 5	- 2
243	76	- 76	650	< 5	2	253	35	37	061	32	- 34	165	< 5	8
143	< 6	- 4	750	40	33	353	11	12	161	< 9	1	065	< 5	- 8
043	93	- 92	751	11	- 11	453	18	19	261	16	- 24	165	38	- 40
143	35	- 30	851	< 8		553	< 6	- 2	361	30	30	265	9	- 11
243	38	- 35	551	< 8	- 7	654	33	- 33	461	11	- 14	170	19	- 22
343	29	- 22	451	33	39	554	29	29	561	< 6	- 2	270	37	37
443	10	- 10	551	20	20	154	35	- 31	662	23	- 24	370	6	- 10
543	19	19	251	73	71	354	27	- 29	562	< 8	- 8	470	29	31
643	< 6	- 6	151	25	- 29	254	10	- 12	462	56	- 47	471	10	7
744	25	- 24	051	18	16	154	75	- 73	362	24	- 24	371	64	- 60
844	10	11	151	78	- 86	054	23	- 26	262	< 9	7	271	16	16
544	< 6	1	251	39	- 40	154	8	7	162	63	- 65	171	< 6	- 8
444	28	- 29	351	34	- 41	254	8	- 7	062	53	52	071	< 8	- 8
344	54	53	451	14	- 16	354	16	21	162	28	- 32	171	37	35
244	35	- 33	551	13	- 13	454	< 5	- 4	262	37	40	271	23	- 28
144	42	- 44	651	18	16	554	8	- 1	362	< 10	- 11	371	15	- 16
044	59	- 59	752	25	- 23	555	21	- 25	462	< 9	1	472	16	- 13
144	125	- 97	852	< 9	7	455	< 5	- 3	562	23	- 26	372	< 6	5
244	39	- 40	552	32	- 27	355	14	- 9	563	37	- 39	272	< 8	10
344	16	- 19	452	53	- 59	255	< 6	5	463	29	- 28	172	18	18
444	23	30	352	79	75	155	38	34	363	52	- 54	072	< 8	- 4
544	< 5	- 5	252	88	- 89	055	< 6	- 6	263	42	- 38	172	< 8	6
745	9	- 9	152	56	58	155	20	16	163	50	47	272	32	- 30
645	< 5	- 5	052	56	- 56	255	23	- 24	063	29	- 26	373	14	15
545	< 6	- 6	152	50	- 44	355	16	- 18	163	69	66	273	16	- 13
445	16	- 18	252	43	- 43	455	16	- 13	263	23	- 21	173	16	19
345	13	- 16	352	< 9	6	060	67	- 75	363	< 6	5	073	< 5	8
245	< 6	2	452	< 9	- 1	160	28	- 28	463	25	- 23	173	45	- 43
145	42	- 45	552	19	10	260	37	- 37	564	20	- 20	273	21	23
045	19	20	652	< 8	- 1	360	14	- 14	464	15	16	274	16	- 22
145	21	- 23	753	9	- 3	460	37	35	364	38	- 35	174	10	- 11
245	9	- 12	853	< 6	4	560	18	16	264	11	9	074	25	- 27
345	15	12	553	13	- 15	660	43	40	164	8	- 13	174	< 4	5
445	19	- 22	453	13	- 15	661	13	- 13	064	10	- 9			
150	42	48	553	71	- 74	561	39	35	164	8	- 9			
250	34	- 38	253	43	- 39	461	13	- 15	264	6	- 2			
350	35	- 43	153	110	-104	361	< 9	5	364	21	- 20			

* For convenience, all values have been multiplied by 10. A < sign before F_o means that the reflection was not observed; the value listed is $0.71 F_{\min}$, where F_{\min} is the estimated minimum observable F in that region of reciprocal space.

than the estimated minimum observable F in that region of reciprocal space, and the difference in these cases did not exceed 15 per cent; the average for all 74 reflections was less than half of the average F_{\min} .

The molecular structure

The intramolecular distances and angles, uncorrected for librational effects, are given in Table 7.

The maximum deviation of any of the atoms from the least-squares plane through the molecule (Table 8) is 0.009 \AA for C_1 ; since this is about twice the e. s. d. in the position of C_1 , this departure from planarity is, by the usual criteria, just at the border of possible significance.

A χ^2 test⁸ for all the atoms shows $\chi^2 = 7.7$ for three degrees of freedom (the plane is constrained to pass through the origin), which indicates again a 5% probability level, or again just possibly significant departures from planarity. The departures are not significant enough however to warrant discussion.

Table 7. *Intramolecular distances and angles**

	Distance (Å)	e.s.d. (Å)		Angle	e.s.d.
C ₁ —C' ₁	1.313	0.009	C ₂ —C ₁ —C ₃	117.36°	0.4°
C ₁ —C ₂	1.449	0.006	C ₂ —C ₁ —C' ₁	120.16°	0.5°
C ₁ —C ₃	1.439	0.005	C ₃ —C ₁ —C' ₁	122.47°	0.5°
C ₂ —N ₂	1.129	0.007	C ₁ —C ₂ —N ₂	179.57°	0.5°
C ₃ —N ₃	1.129	0.006	C ₁ —C ₃ —N ₃	179.75°	0.5°
C ₂ ...C ₃	2.467		N ₂ ·N ₂ ·N' ₃	90.19°	
C ₂ ...C' ₃	2.814		C ₃ ·C ₂ ·C' ₃	90.26°	
N ₂ ...N ₃	4.396				
N ₂ ...N' ₃	3.989				

* Without correction for possible librational effects.

Table 8. *Deviations from least-squares plane* (Å)

C ₁	+ 0.0092	N ₂	— 0.0012
C ₂	— 0.0010	N ₃	— 0.0040
C ₃	+ 0.0041		

The direction cosines of the normal to the plane of the molecule, which is one of the natural molecular axes, are given in Table 9, together with the direction cosines of the other two reasonable molecular axes.

Table 9. *Molecular axes*¹

Axis	Direction cosines with respect to			Description
	<i>a</i> *	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	0.8714	— 0.4502	0.1950	Normal to plane of molecule
2	0.4812	0.8617	— 0.1608	In plane, normal to C ₁ —C' ₁
3	— 0.0956	0.2339	0.9675	In plane, parallel to C ₁ —C' ₁

¹ For the molecule centered at the origin.

It is clear from the thermal vibration parameters (Tables 4 and 5) that the nitrogen atoms are vibrating significantly more than the inner atoms of the molecule. Consequently, it is to be expected that librational corrections might be important for the C—N bonds. As mentioned

earlier, conclusions based on consideration of the derived individual vibration parameters must be regarded critically and as somewhat tentative because of possible absorption errors. On the other hand, because the molecule has a general orientation in the unit cell and because all the atoms are of about the same scattering weight, it seems likely that the *relative* values of given parameters for different atoms will be more meaningful than the absolute values might be. Furthermore, one can have some confidence in the parameters to the extent that chemically (but not crystallographically) equivalent atoms show similar apparent behavior, although environmental effects might be expected to produce small variations.

In order then to examine the effects of the apparent thermal motion, the diagonalized tensors represented by the data of Table 5 were transformed to the axial system of the molecule (Table 9) by standard procedures^{9, 10}. The results are summarized in Table 10.

Table 10. *Vibration parameters (\AA^2) referred to molecular axes*

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C ₁	0.035	0.030	0.062	0.004	0.005	-0.003
C ₂	0.057	0.033	0.052	-0.001	0.011	-0.001
C ₃	0.043	0.035	0.059	0.006	0.005	-0.005
N ₂	0.100	0.051	0.072	0.012	0.019	0.009
N ₃	0.073	0.041	0.085	0.006	-0.001	-0.014

These results indicate that the vibration parameters for chemically equivalent atoms agree only as to order of magnitude but that they are at least consistent in a gross way; some of the variation may be attributed to the slight differences in crystallographic environment for chemically equivalent atoms, as discussed below. The parameters of Table 10 were used in the estimation of librational corrections to the atomic positions, and thus the bond distances, according to the procedures of LEUNG and MARSH¹¹ and of CRUICKSHANK^{9, 12}. The latter method involves analysis of the molecular motion as a combination of rigid-body translation and libration; it was developed in connection with work on aromatic molecules, for which the rigid-body approximation may be expected to be better than for TCE. Furthermore, because the moments of inertia of TCE about the two axes in the molecular plane differ by less than 4 per cent, the problem is nearly degenerate and high precision is required to obtain the individual components of the librational tensor about these axes. This precision was lacking in

the present data, but it was possible to obtain a solution upon the assumption that these components were of the same order of magnitude. The resulting indicated corrections to the bond lengths were nearly independent of this assumption.

The method of LEUNG and MARSH involves a simple approximation to the correction for individual bonds and should give a fair estimate when there are significant bending vibrations; it is essentially equivalent to CRUICKSHANK's method for making oscillation corrections¹². This method is not applicable to bonds between symmetry-equivalent atoms and thus the correction to the central double-bond had to be estimated from the approximate rotational tensors.

As indicated in Table 11, the two methods give good agreement for the correction to C_1-C_2 and C_1-C_3 ; both of these corrections are small, as is that for the central double bond. However, the estimates by the different methods of the corrections for the $C-N$ bonds differ markedly although the values for the two different bonds agree well with one another.

Table 11. *Estimated librational corrections* (Å)

	Rigid-body approx- imation	Libration about C_1	Libration about C_2, C_3	Accepted value	Assumed error
$C_1-C'_1$	0.004	—	—	0.004	0.003
C_1-C_2	0.005	0.005	—	0.005	0.003
C_1-C_3	0.005	0.003	—	0.004	0.003
C_2-N_2	0.003	0.010	0.027	0.02	0.01
C_3-N_3	0.003	0.008	0.023	0.02	0.01

The "accepted values" for the corrections to the $C-N$ bonds have been made equal and rounded off to the nearest 0.01 Å since the difference between the values for the two independent bonds agree well within the estimated error of the correction. Furthermore, the actual correction, obtained by averaging the values for libration about C_1 and about C_2 (or C_3), 0.017 Å, has been rounded off to a value of 0.02 Å because it is clearly not precise. It is reasonable that appreciable bending vibrations about C_2 (or C_3) and about C_1 should occur; although no applicable force constants for the present molecule could be found, the assumption of the rather high value¹³ of 0.5 millidynes/Å corresponds to an energy of only 0.4 kcal/mole for an r.m.s. amplitude of oscillation of 6°. The "accepted value" above corresponds to an r.m.s.

amplitude of about 10° if it is considered centred at C_2 or C_3 . Because of the considerable uncertainties in these estimations, a large (and somewhat arbitrary) error has been assumed in the corrections. The corrections, with their assumed errors, have been used in deriving the corrected bond distances and standard deviations listed in Table 12 and indicated in Fig. 2.

Table 12. Bond distances corrected for librational motion

	Distance (Å)	e.s.d. (Å)
$C_1-C'_1$	1.317	0.009
C_1-C_2	1.454	0.007
C_1-C_3	1.443	0.006
C_2-N_2	1.15	0.012
C_3-N_3	1.15	0.012

The corrections to the bond angles are insignificant; no angle changes by as much as 0.03° even if one assumes the maximum librational motion about the center of mass.

The translational and librational tensors, derived by CRUICKSHANK'S method, are given for reference purposes in Table 13. The significance of these values is low both because of the lack of precision of the thermal parameters from which they were derived and because of the limitations of the rigid-body approximation.

Table 13. Translational and librational tensors*
[Values of T_{ij} in \AA^2 and of ω_{ij} in $(^\circ)^2$]

$$T = \begin{pmatrix} 0.030 & 0.009 & 0.008 \\ & 0.037 & 0.005 \\ & & 0.065 \end{pmatrix} \quad \omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 5 \\ & 21 & -5 \\ & & 21 \end{pmatrix}$$

* The notation is that of CRUICKSHANK⁹; the axes are the molecular axes of Table 9.

Intermolecular packing

The arrangement of molecules in the crystal is shown in Figs. 3 and 4 as viewed along b , and in Figs. 5 and 6 as viewed along the normal to (001). In the packing drawings, Figs. 4 and 6, the nitrogen atoms have been drawn with a radius of approximately 1.45 Å and the carbon

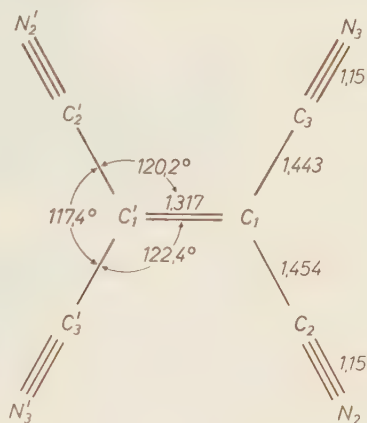


Fig. 2. Dimensions of the tetracyanoethylene molecule, including approximate librational corrections



Fig. 4. An approximate packing drawing of the structure viewed down *b*

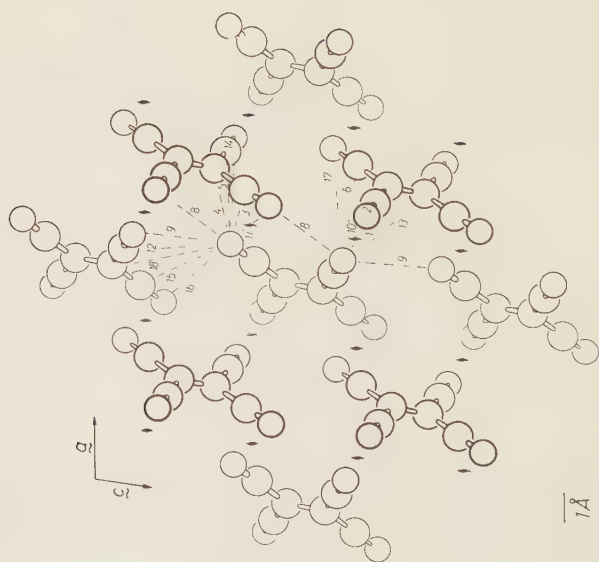


Fig. 3. A view of the structure down the *b* axis. The numbers serve to identify the intermolecular distances as given in Table 14



Fig. 6. An approximate packing drawing of the structure viewed along the normal to (001). The molecule in the lower right corner of the closest layer has been omitted to permit a better view of the packing

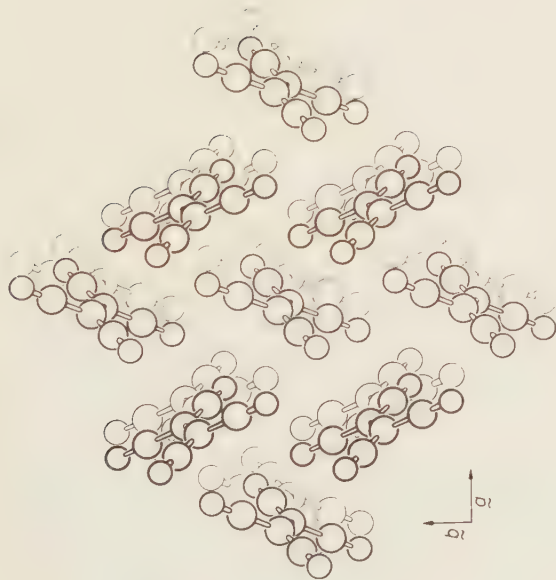


Fig. 5. A view of the structure normal to (001). The molecules in the layer behind are displaced by $c \cos \beta$

atoms with a radius of about 1.7 Å. Some of the shorter interatomic distances between molecules are listed in Table 14; they all involve at least one nitrogen atom, the shortest C—C distance being 3.96 Å. All distances smaller than 3.75 Å have been listed, together with two others which are of interest. Most of these distances are indicated in Fig. 3.

Table 14. *Some intermolecular interatomic distances**

No.**	Atoms	Asymmetric unit and molecular center for second atom*	Distance (Å)
1	N ₃ —C ₁	<i>D</i> ; $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.09
2	N ₃ —C ₃	<i>D</i> ; $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.12
3	N ₂ —C ₂	<i>D</i> ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.20
4	N ₂ —C ₁	<i>D</i> ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.23
5	N ₂ —C ₃	<i>D</i> ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.23
6	N ₃ —C ₂	<i>D</i> ; $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.34
7	N ₃ —N ₃	<i>B</i> ; 0, -1, 0	3.41
8	N ₂ —N ₃	<i>C</i> ; $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.54
9	N ₂ —N ₃	<i>B</i> ; 0, 0, -1	3.56
10	N ₃ —N ₃	<i>D</i> ; $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.58
11	N ₂ —N ₂	<i>D</i> ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.59
12	N ₂ —C ₃	<i>B</i> ; 0, 0, -1	3.61
13	N ₃ —C ₁	<i>C</i> ; $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.62
14	N ₂ —N ₃	<i>D</i> ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.66
15	N ₂ —C ₂	<i>B</i> ; 0, 0, -1	3.70
16	N ₂ —N ₂	<i>B</i> ; 0, 0, -1	3.73
17	N ₃ —N ₂	<i>D</i> ; $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	3.92
18	N ₂ —C ₁	<i>B</i> ; 0, 0, -1	4.14

* The first atom listed is assumed to be at x, y, z (as given in Table 3). *B* is the asymmetric unit at $-x, -y, -z$; *C* is at $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; *D* is at $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

** Except for No. 7, which could not conveniently be shown, these numbers are used to identify the distances in Fig. 3.

The molecules are packed together rather efficiently. Each nitrogen atom is roughly equidistant from the C₂—C₁—C₃ group of an adjacent molecule, at an average distance of 3.22 Å for N₂ and 3.18 Å for N₃, and is somewhat further from the nitrogen atoms of this same group (average distance 3.69 Å). For N₂, the three N ... C distances are nearly identical; for N₃, the distances to C₁ and C₃ are significantly shorter. The two nitrogen atoms bear on a given half of the molecule from opposite directions; it may be more than mere coincidence that the shortest contact (N₃ ... C₁) is on the side opposite to the observed displacement of C₁ from the molecular plane, which is the greatest of

any displacement (Table 8). However, as mentioned earlier, this displacement is only about twice the e.s.d. in the position of C_1 and hence is of doubtful significance; of the two other atoms involved in short contacts (N_3 and C_3), both of which have smaller displacements from the plane, the displacement of the latter is in the expected direction, while that of the former is not.

The minimum contact distance here, 3.1–3.2 Å, provides a measure of the sum of the van der Waals radii of linearly hybridized nitrogen and trigonally or linearly hybridized carbon. These radii will presumably not be entirely independent of direction, particularly for the nitrogen atom, for which one might anticipate a radius parallel to the bonding direction smaller by perhaps 0.1 Å than that normal to this direction; this effect has been cited by ŽDANOV and ZVONKOVA¹⁴. If one assumes the radius of the trigonally hybridized carbon to be about 1.7 Å, essentially the half thickness of an aromatic hydrocarbon, and that of the linearly hybridized carbon to be about the same, since close non-bonded contacts with this atom can only be in directions approximately normal to the bonding direction, then a consistent van der Waals radius for the nitrogen atom of the cyano group is 1.4 Å in directions more or less parallel to the bonding direction and about 1.5 Å in other directions.

The differences in the vibrational parameters of the chemically equivalent pairs of atoms (Table 10) are in the direction expected if the short contacts of N_3 and C_3 are of any significance in restricting the amplitude of thermal vibration; these contacts are in directions which make large angles with the C_1-C_1' line and with the plane of the molecule.

The angle between the planes of adjacent molecules is 53.5° .

Discussion

The corrected bond distances in TCE are compared in Table 15 with those in some related molecules. The average value is given for the chemically equivalent distances in TCE because the individual values do not differ significantly from this average.

The central double bond in TCE is shorter by nearly two standard deviations than that in ethylene; thus this difference is at about the 95-per cent significance level. The corresponding bond in the dicyano derivative, fumaronitrile, is also reported²⁸ to be somewhat shorter than the distance in ethylene, but that in the monosubstituted compound,

vinyl cyanide¹⁵, is normal. If the effect in TCE is real, it may be related to the now well established decrease in bonding radii accompanying the increasing substitution of strongly electronegative atoms on a central atom. The cyano groups are, of course, strongly electron-withdrawing; it is this property which confers upon TCE its properties as a Lewis acid. The effect on bond radii, discussed by TREFONAS and LIPSCOMB²⁹ in connection with the 0.08 Å shortening of the B—B distance in B₂F₄ relative to that in B₂Cl₄, and the 0.03 Å decrease of the B—F distance in BF₃ relative to that in B₂F₄, is illustrated further in Table 16. Although the precision of the determination of the double-bond distances in C₂Cl₄, C₂H₂F₂, and C₂F₄ (Table 15) is low (e.s.d.'s *ca.* 0.03 Å), these results also support the trend indicated in TCE, B₂F₄, and the molecules of Table 16.

Table 15. Bond distances (Å) in TCE and related molecules*

Molecule	C=C	C—C	C≡N	Method	Reference
TCE	1.317	1.449	1.15	X	
CH ₂ CHCN	1.339	1.426	1.164	M	15
C ₂ H ₄	1.334	—	—	E	16
	1.337	—	—	I	17
	1.339	—	—	M	15
	1.30	—	—	E	18
C ₂ Cl ₄	1.30	—	—	E	18
C ₂ F ₄	1.31 ₃	—	—	E	19
CH ₂ CF ₂	1.31 ₁	—	—	E	19
CH ₃ CCH	—	1.458	—	M	20
CH ₃ CCCCCH ₃	—	1.450	—	E	21
CH ₃ CN	—	1.458	1.157	M	20
CH ₂ (CN) ₂	—	1.460	(1.158)**	M	22
HCN	—	—	1.153	I	23
HCCCN	—	—	1.14	X	24
ClCN	—	—	1.163	M	26
			1.16	X	27
NCCCCN	—	—	1.14	X	25

* Methods: X, x-ray diffraction; E, electron diffraction; M, microwave spectroscopy; I, rotational fine-structure of infra-red spectra.

** Assumed.

The length of the carbon—carbon bond joining the cyano group to the double bond in TCE may be explained either in terms of smaller single-bond radii for carbon in trigonal and linear hybridization, as suggested recently by DEWAR and SCHMEISING³⁹ and others²², or, more

traditionally, in terms of conjugation. The fact that there is no lengthening of the multiple bonds in TCE or in such other conjugated molecules as vinyl cyanide¹⁵ and butadiene¹⁶ might be interpreted as evidence against the explanation in terms of conjugation, although MULLIKEN¹¹ has recently indicated that the expected lengthening of multiple bonds would be almost *nil* in many conjugated systems. The average "single" C—C bond length in TCE, 1.449 Å, appears to be just significantly greater (by about 3σ) than the corresponding bond length in vinyl cyanide (Table 15), but agrees well with the value reported for propynal¹², in which the single bond also lies between a double and a triple bond. The slight apparent shortening of the C—N bond length in TCE from the "normal" value of about 1.16 Å cannot be considered significant in view of the low precision of the determination of this distance.

Table 16. *Some examples of the effect of increasing substitution of electronegative atoms on bond distances involving a central atom*

Molecule	Distance Y—X		
	C—F (Å)	Si—F (Å)	C—Cl (Å)
YX ₄	1.323 ^a	1.56 ^b	1.766 ^f
YHX ₃	1.334 ^a	1.565 ^c	1.767 ^g
YH ₂ X ₂	1.360 ^a	1.577 ^d	1.772 ^h
YH ₃ X	1.391 ^a	1.595 ^e	1.784 ⁱ
CF ₃ Cl	1.328 ⁱ	—	1.751 ⁱ

^a THORNTON³⁰; ^b ATOJI and LIPSCOMB³¹; ^c HEATH, THOMAS and SHERIDAN³²; ^d LAURIE³³; ^e BAK, BRUHN and RASTRUP-ANDERSEN³⁴; ^f BARTELL, BROCKWAY, and SCHWENDEMAN³⁵; ^g GHOSH, TRAMBARULO, and GORDY³⁶; ^h PLYLER and BENEDICT³⁷; ⁱ BARTELL and BROCKWAY³⁸.

The C₂—C₁—C₃ angle in TCE is significantly less than 120°, and does not differ significantly from the values reported^{16,17} for ethylene, 116° and 117° 22' respectively, which have uncertainties of the order of 1° each. The inequality of the angles between the double bond and the two arms of the molecule may arise from slight angle distortions caused by intermolecular contacts. Because the force constants for angular deformation are so low, very small energies could account for the observed distortions. The C—C—N bond angles are not significantly different from the expected value of 180°.

Acknowledgments

It is a pleasure to acknowledge our indebtedness to Dr. T. L. CAIRNS for providing us with a sample of TCE, to the United States Air Force Office of Scientific Research for their support of this work, and to the United States Office of Naval Research for their support of SWAC and of Numerical Analysis Research on this campus. We are also grateful to the Fulbright Commission for a travel grant which permitted D.A.B. to come to California.

References

- ¹ T. L. CAIRNS *et al.*, Cyanocarbon Chemistry. I. Preparation and reactions of tetracyanoethylene. *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 2775–2778.
- ² R. E. MERRIFIELD and W. D. PHILLIPS, Cyanocarbon chemistry. II. Spectroscopic studies of the molecular complexes of tetracyanoethylene. *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 2778–2782.
- ³ R. A. SPARKS, R. J. PROSEN, F. H. KRUSE and K. N. TRUEBLOOD, Crystallographic calculations on the high-speed computer SWAC. *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 350–358.
- ⁴ R. A. SPARKS, Refinement of crystal structures. Ph. D. Thesis (1958), University of California, Los Angeles.
- ⁵ J. DONOHUE and K. N. TRUEBLOOD, The crystal structure of hydroxy-L-proline. I. Interpretation of the three-dimensional Patterson function. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 414–418.
- ⁶ R. McWEENY, X-ray scattering by aggregates of bonded atoms. I. Analytical approximations in single-atom scattering. *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 513–519.
- ⁷ R. McWEENY, X-ray scattering by aggregates of bonded atoms. IV. Applications to the carbon atom. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 180–186.
- ⁸ H. CRAMER, The elements of probability theory. John Wiley, New York (1955) 121.
- ⁹ D. W. J. CRUICKSHANK, The analysis of the anisotropic thermal motion of molecules in crystals. *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 754–756.
- ¹⁰ J. WASER, The anisotropic temperature factor in triclinic coordinates. *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 731.
- ¹¹ Y. C. LEUNG and R. E. MARSH, The crystal structure of L-leucyl-L-prolylglycine. *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 17–31.
- ¹² D. W. J. CRUICKSHANK, Errors in bond lengths due to rotational oscillations of molecules. *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 757–758.
- ¹³ E. B. WILSON, JR., J. C. DECUS and P. C. CROSS, Molecular vibrations. McGraw Hill, New York (1955), 176.
- ¹⁴ G. S. ŽDANOV and Z. V. ZVONKOVA, Developpement des representations cristallographiques sur la nature de l'interaction moléculaire et des rayons intermoléculaires par l'analyse aux rayons X. *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk S.S.S.R.* **10** (1954) 71–78 (in Russian), 79–87 (in French).

¹⁵ C. C. COSTAIN and B. P. STOICHEFF, Microwave spectrum, molecular structure of vinyl cyanide and a summary of CC, CH bond lengths in simple molecules. *J. Chem. Physics* **30** (1959) 777–782.

¹⁶ L. S. BARTELL and R. A. BONHAM, Structure of ethylene. *J. Chem. Physics* **27** (1957) 1414–1415.

¹⁷ H. C. ALLEN, JR. and E. K. PLYLER, The structure of ethylene from infra-red spectra. *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 2673–2676.

¹⁸ I. L. KARLE and J. KARLE, The structure of the tetrachloroethylene molecule. *J. Chem. Physics* **20** (1952) 63–65.

¹⁹ I. L. KARLE and J. KARLE, Internal motion and molecular structure studies by electron diffraction. III. Structure of CH_2CF_2 and CF_2CF_2 . *J. Chem. Physics* **18** (1950) 963–971.

²⁰ L. F. THOMAS, E. I. SHERRARD and J. SHERIDAN, The microwave spectra of some partially deuterated methyl derivatives. Part 1. Methyl cyanide and methyl acetylene. *Trans. Far. Soc.* **51** (1955) 619–625.

²¹ A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN and T. MUNTHE-KAAS, The structure parameters of dimethyldiacetylene. *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 261–264.

²² N. MULLER and D. E. PRITCHARD, Absence of hyperconjugative effects on the structure of malononitrile. *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 3483.

²³ A. E. DOUGLAS and D. SHARMA, Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths. IX. The spectra of the HCN and DCN molecules from $2.5\ \mu$ to $0.5\ \mu$. *J. Chem. Physics* **21** (1953) 448–458.

²⁴ F. V. SHALLCROSS and G. B. CARPENTER, The crystal structure of cyanoacetylene. *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 490–496.

²⁵ R. B. HANNAN and R. L. COLLIN, The crystal structure of dicyanoacetylene. *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 350–352.

²⁶ A. G. SMITH, H. RING, W. V. SMITH and W. GORDY, Interatomic distances and nuclear quadrupole couplings in ClCN , BrCN and ICN . *Physic. Rev.* **74** (1948) 370–372.

²⁷ R. B. HEIART and G. B. CARPENTER, The crystal structure of cyanogen chloride. *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 889–895.

²⁸ A. ORSA and B. POST, Private communication (1959).

²⁹ L. TREFONAS and W. N. LIPSCOMB, Crystal and molecular structure of diboron tetrafluoride, B_2F_4 . *J. Chem. Physics* **28** (1958) 54–55.

³⁰ C. G. THORNTON, An improved determination of the molecular structures of the four fluoromethanes by electron diffraction. *Dissertation Abstr.* **14** (1954) 604.

³¹ M. ATOJI and W. N. LIPSCOMB, The structure of SiF_4 . *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 597.

³² G. A. HEATH, L. F. THOMAS and J. SHERIDAN, The structure of trifluorosilane from microwave spectra. *Trans. Far. Soc.* **50** (1954) 779–783.

³³ V. W. LAURIE, Microwave spectrum, dipole moment, and structure of difluorosilane. *J. Chem. Physics* **26** (1957) 1359–1362.

³⁴ B. BAK, J. BRUHN and J. RASTRUP-ANDERSEN, Microwave spectrum and structure of SiD_3F . *J. Chem. Physics* **21** (1953) 752–753.

³⁵ L. BARTELL, L. O. BROCKWAY and R. H. SCHWENDEMAN, Refined procedure for analysis of electron diffraction data and its application to CCl_4 . *J. Chem. Physics* **23** (1955) 1854–1859.

³⁶ S. N. GHOSH, R. TRAMBARULO and W. GORDY, Microwave spectra and molecular structures of fluoroform, chloroform and methyl chloroform. *J. Chem. Physics* **20** (1952) 605–607.

³⁷ E. K. PLYLER and W. S. BENEDICT, Fine structure in some infrared bands of methylene halides. *J. Res. Nat. Bur. Standards* **49** (1952) 1–6.

³⁸ L. S. BARTELL and L. O. BROCKWAY, Structures of CF_3Cl and CH_3Cl . *J. Chem. Physics* **23** (1955) 1860–1862.

³⁹ M. J. S. DEWAR and H. N. SCHMEISING, A re-evaluation of conjugation and hyperconjugation: The effects of changes in hybridization on carbon bonds. *Tetrahedron* **5** (1959) 166–178.

⁴⁰ A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN and M. TRÆTTEBERG, An electron diffraction reinvestigation of the molecular structure of 1,3-butadiene. *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1221–1225.

⁴¹ R. S. MULLIKEN, Bond lengths and bond energies in conjugation and hyperconjugation. *Tetrahedron* **6** (1959) 68–87.

⁴² J. R. MORTON, (1958) quoted in Ref. ¹⁵.

The structure of hemimorphite

By **G. A. BARCLAY** and **E. G. COX**

Department of Inorganic and Structural Chemistry
University of Leeds

With 1 figure

(Received June 16, 1959)

Auszug

Die Struktur von Kieselzinkerz, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde auf Grund von $hk0$ - und $0kl$ -Projektionen der Elektronendichte neu bestimmt. Das Si_2O_7 -Ion besteht aus zwei SiO_4 -Tetraedern mit einem gemeinsamen Sauerstoffatom; der Si—O—Si-Winkel ist 133° , der Si—O-Abstand vom gemeinsamen O-Atom $1,72 \text{ \AA}$; die übrigen Si—O-Abstände sind $1,60$ und $1,62 \text{ \AA}$.

Nach vorläufigen Ergebnissen einer gemeinsam mit H. LYNTON angestellten Untersuchung hat der Thortveitit, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, nicht die Symmetrie $2/m$ und ist der Winkel Si—O—Si entgegen früheren Annahmen kein rechter.

Abstract

The structure of hemimorphite, $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, has been redetermined by means of $hk0$ and $0kl$ electron-density projections. The Si_2O_7 ion consists of two SiO_4 tetrahedra with a shared corner; the Si—O—Si angle is 133° and the Si—O distances are 1.72 \AA (central) and $1.60, 1.62 \text{ \AA}$ (peripheral).

Preliminary results for thortveitite, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (with H. LYNTON) show that the crystals do not have $2/m$ symmetry and that the Si—O—Si angle is not 180° as formerly supposed.

Introduction

Earlier investigations of hemimorphite, $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ITO and WEST, 1932), and thortveitite, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ZACHARIASEN, 1930), indicated linear Si—O—Si bonds in the pyrosilicate groups. On the other hand in the melilites (WARREN, 1930; WARREN and TRAUTZ, 1931), lawsonite (WICKMAN, 1947), tilleyite (SMITH, 1953) and epidote (ITO, MORIMOTO and SADANAGA, 1954) the reported Si—O—Si angles range from 131° to 165° ; moreover in X_2O_7 groups of other kinds the X—O—X angle is usually considerably less than 180° . Accordingly, as already reported briefly (BARCLAY, COX and LYNTON, 1956) we have undertaken a re-examination of hemimorphite and thortveitite.

Experimental

The material used was from the Glencrieff Mine, Wanlockhead. Spectroscopic examination (for which we are indebted to Dr. P. G. HARRIS) showed that the concentrations of impurities (Ge, Fe, Cu and In) in no case exceeded 0.1%. X-ray examination of single crystals confirmed the cell dimensions and space group assigned by ITO and WEST, the results being as follows:

Orthorhombic, Imm (C_{2v}^{20}); $Z = 2$

density (calc) 3.48, (obs) 3.45 g/cm³.

Cell dimensions

BARCLAY and COX

$a = 8.37 \text{ \AA}$

$b = 10.67$

$c = 5.10$

ITO and WEST

8.38 \AA

10.70

5.11

Table 1. *Comparison of observed and calculated structure factors*

(a) Okl zone						(b) hko zone					
0 k l	F _{obs}	F _{calc}	0 k l	F _{obs}	F _{calc}	h k 0	F _{obs}	F _{calc}	h k 0	F _{obs}	F _{calc}
0 0 2	225	218	0 1 1	84	89	0 2 0	82	-106	1 1 0	86	78
0 0 4	136	120	0 1 3	65	72	0 4 0	91	-100	1 3 0	117	-142
0 0 6	74	86	0 1 5	42	42	0 6 0	167	207	1 5 0	44	27
0 0 8	44	44				0 8 0	-	- 1	1 7 0	48	46
			0 3 1	123	133	0 10 0	69	- 69	1 9 0	48	- 42
0 2 0	88	105	0 3 3	108	92	0 12 0	68	68	1 11 0	-	- 15
0 2 2	51	60	0 3 5	82	72				1 13 0	25	27
0 2 4	45	36	0 3 7	53	55	2 0 0	114	-117			
0 2 6	36	37				2 2 0	78	73	3 1 0	35	- 31
			0 5 1	51	48	2 4 0	43	42	3 3 0	116	115
0 4 0	83	98	0 5 3	67	67	2 6 0	83	- 70	3 5 0	53	- 47
0 4 2	105	94	0 5 5	40	32	2 8 0	49	35	3 7 0	-	1
0 4 4	95	87				2 10 0	26	29	3 9 0	50	46
0 4 6	53	53	0 7 1	87	83	2 12 0	40	- 39			
			0 7 3	58	37				5 1 0	95	84
0 6 0	191	207	0 7 5	42	40	4 0 0	116	111	5 3 0	169	-177
0 6 2	144	141				4 2 0	10	- 5	5 5 0	35	50
0 6 4	105	96	0 9 1	91	88	4 4 0	67	- 57	5 7 0	73	83
0 6 6	71	63	0 9 3	42	51	4 6 0	82	83	5 9 0	77	- 90
			0 9 5	55	46	4 8 0	17	17			
0 10 0	73	69				4 10 0	48	- 51	7 1 0	23	- 21
0 10 2	79	74	0 11 1	20	17	4 12 0	35	37	7 3 0	57	57
0 10 4	77	71							7 5 0	-	- 10
0 10 6	35	42	0 13 1	44	47	6 0 0	93	96	7 7 0	30	- 33
						6 2 0	27	- 20	7 9 0	50	50
0 12 0	67	68	0 15 1	42	44	6 4 0	19	- 15			
0 12 2	70	-62				6 6 0	52	51	9 1 0	37	31
0 12 4	57	52							9 3 0	51	- 48
						8 0 0	54	- 35	9 5 0	-	2
0 16 0	25	41				8 2 0	21	19	9 7 0	48	45
						8 4 0	-	14			
						8 6 0	51	- 51			
Note: for the Okl zone F is complex; phase angles have not been included in the table.						10 0 0	84	81			
						10 2 0	19	- 16			
						10 4 0	41	- 46			

The hemimorphic nature of the crystals is perhaps too well established to be in need of further proof, but in fact a Wilson plot (WILSON, 1949) of the $0kl$ intensities confirmed the absence of a symmetry centre. The majority of the intensity measurements were made with copper $K\alpha$ radiation, but a few additional measurements in the $0kl$ zone were made with molybdenum $K\alpha$ radiation. 51 intensities were used for the $hk0$ projection and 43 for the $0kl$. All intensities were estimated visually from Weissenberg photographs, but in addition 25 of the $0kl$ intensities were measured on a Geiger-counter diffractometer: the reasonably low value (0.085) of the disagreement index $\Sigma |F|(\text{Geiger}) - F|(\text{visual})| / \Sigma F|(\text{Geiger})|$ for these 25 reflections showed that the visual estimations were of good accuracy. The structure factors, put on an absolute scale by means of the Wilson plot, are given in Table 1.

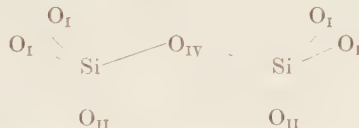
The structure analysis

The unit cell contains the following atoms (see formula below):

8 Zn and 8 O_I in general positions;

4 Si, 4 O_{II} and 4 O_{III} (in OH) in mirror planes;

2 O_{IV} and 2 O_V (in H₂O) on two-fold axes.



The $0kl$ projection was studied first and from a Patterson synthesis the fractional coordinates of the Zn atoms were found to be $y = 0.16$ and $z = 0$; by means of Fourier electron-density and difference maps the y and z coordinates of the other atoms were found (Table 2). From this projection alone (Fig. 1) the subscripts of the last three oxygens could not be assigned at this stage, except that it was clear that the

Table 2. Atomic coordinates (fractional)

atom	x	y	z
Zn	0.204	0.160	0.000
Si	0.000	0.148	0.503
O _I	0.160	0.205	0.637
O _{II}	0.000	0.155	0.190
O _{III} (OH)	0.308	0.000	0.952
O _{IV}	0.000	0.000	0.637
O _V (H ₂ O)	0.500	0.000	0.558

one with coordinates (0, 0.952) could not be O_{IV} as it is much too far from the silicon atoms.

Electron-density and difference maps were then made for the $hk0$ projection and these, combined with the previous results, led to the final coordinates of Table 2. The second projection showed clearly that O_{III} does not lie on a symmetry axis and therefore must be OH. The discrimination between O_{IV} and O_V was not immediately obvious

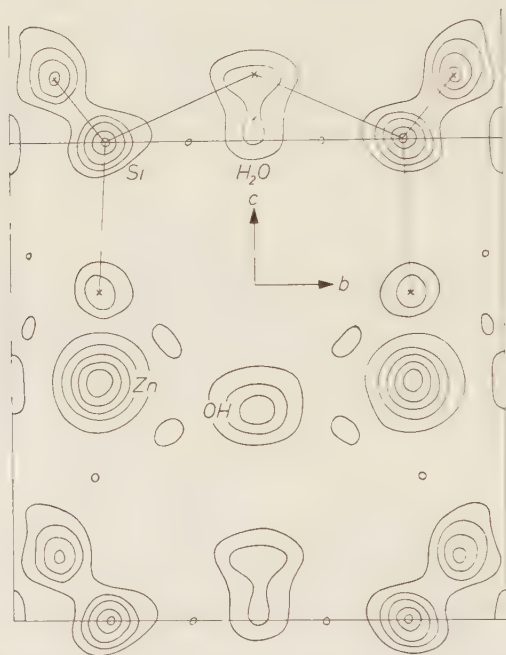


Fig. 1. The electron-density map of hemimorphite projected on (100). The origin of coordinates is at the centre of the half cell (of sides $\frac{1}{2}b$ and c).

since the results of the two projections could equally validly have been combined to give these atoms coordinates (0.500, 0, 0.637) and (0, 0, 0.558) in which case the $Si-O_{IV}-Si$ bonds would have been nearly linear. However calculation showed that these coordinates would lead to the impossibly short H_2O-OH distance of 2.30 Å and they were therefore rejected.

The structure factors calculated from the coordinates of Table 2, with a temperature factor $B = 1.2 \text{ Å}^2$ for all atoms, are shown in Table 1. The disagreement indices are 0.09 and 0.10 for $0kl$ and $hk0$ respectively.

Results of the analysis

The interatomic distances and angles in the pyrosilicate ion are as follows:

Si—O _I	1.62 Å	O _I ... O _I	2.68 Å
Si—O _{II}	1.60 Å	O _I ... O _{II}	2.70 Å
Si—O _{IV}	1.72 Å	O _I ... O _{IV}	2.56 Å
Si ... Si	3.16 Å	O _{II} ... O _{IV}	2.82 Å
Si—O _{IV} —Si	133°	O _I —Si—O _{IV}	100°
O _I —Si—O _I	111½°	O _{II} —Si—O _{IV}	116
O _I —Si—O _{II}	112½°		

The distortion of the SiO₄ groups from the regular tetrahedral form is thus quite small, but the central Si—O—Si angle is very significantly larger than tetrahedral.

Each zinc atom is surrounded approximately tetrahedrally by four oxygen atoms at the following distances:

$$\text{O}_I \text{ 1.95, 1.96; O}_{II} \text{ 1.96; O}_{III} \text{ 1.93 Å.}$$

The water molecules lie in channels parallel to the *c* axis, where they are held by two bonds to OH ions of length 2.57 Å. The calculated angle between these two bonds is 78°, which seems rather small, and it is possible that the *z* coordinate of the water molecule (O_v) is somewhat in error.

There are no other O ... O distances less than 3 Å.

Thortveitite

Thortveitite, Sc₂Si₂O₇, is monoclinic, space group *Cm*, *C2* or *C2/m* with two formula-weights in the unit cell. In the absence of evidence to the contrary it has been assumed hitherto that the symmetry is *2/m* and consequently that the Si—O—Si bonds are collinear. With Dr. H. LYNXON we have re-examined this mineral, and although we have not yet completed our analysis, the statistical evidence favours the space group *Cm*, the symmetry of which does not require the Si—O—Si bonds to be collinear.

Wilson plots of the *hk0* and *h0l* intensities indicate that neither of these projections is centrosymmetrical. However the numbers of intensities available in the two zones (35 and 38 respectively) are too small to give entirely satisfactory statistical results and we have therefore embarked on a three-dimensional analysis. A reasonable interpretation of the Patterson synthesis (about 250 terms) with

space-group Cm has been made, but detailed analysis is difficult because the symmetry of the structure is nearly $C2/m$. The silicon atoms and the central oxygen atom lie in the mirror plane but it is not yet possible to assign reliable values to the Si—O—Si angle and the bond distances.

Discussion

The bond lengths and angles obtained from the more recent structure analyses of substances containing Si_2O_7 groups are summarised below.

	Si—O (central)	Si—O (peripheral)	Si—O—Si
Lawsonite (WICKMAN, 1947)	1.59 Å	1.65 Å	150°
Tilleyite (SMITH, 1953)	1.65 Å	1.58—1.62 mean 1.60	167
Epidote (ITO <i>et al.</i> , 1954)	1.60, 1.70 mean 1.65	1.59—1.66 mean 1.63	155
Zoisite (FESENKO <i>et al.</i> , 1956)	1.63, 1.67 mean 1.65	1.53—1.68 mean 1.62	161
Hemimorphite (BARCLAY and COX, 1959),	1.72	1.60, 1.62 mean 1.61	133

Although the environments of the pyrosilicate ions in the various structures are different and the accuracy of the analyses varies, it is clear from these figures that the configuration and dimensions of the ion are much the same in all structures, the Si—O—Si angle being, as would be expected, more sensitive than the bond lengths to environmental effects. The figures suggest that the results for lawsonite may be in error, since it is very unlikely that the central Si—O bonds are shorter than the peripheral ones.

Acknowledgements

This work was done while one of us (G.A.B.) held an Imperial Chemical Industries Fellowship in the University of Leeds.

We are indebted to Dr. G. F. CLARINGBULL, British Museum (Natural History) for crystals of thortveitite and to Dr. P. G. HARRIS, Geology Department, University of Leeds, for spectrochemical analyses.

References

- T. ITO and J. WEST (1932), The structure of hemimorphite. *Z. Kristallogr.* **83**, 1—8.
- W. H. ZACHARIASEN (1930), The structure of thortveitite. *Z. Kristallogr.* **73**, 1—6.
- B. E. WARREN (1930), The structure of melilite. *Z. Kristallogr.* **74**, 131—138.
- B. E. WARREN and O. R. TRAUTZ (1930), The structure of hardystonite. *Z. Kristallogr.* **75**, 525—528.
- F. E. WICKMAN (1947), The crystal structure of lawsonite. *Arkiv för Kemi, Mineral. Geol.* **25A**, no. 2, 7 pp.
- J. V. SMITH (1953), The crystal structure of tilleyite. *Acta Crystallogr.* **6**, 9—18.
- T. ITO, N. MORIMOTO and R. SADANAGA (1954), On the structure of epidote. *Acta Crystallogr.* **7**, 53—59.
- G. A. BARCLAY, E. G. COX and H. LYNTON (1956), The configuration of X_2O_7 groups. *Chemistry and Industry*, p. 178—179.
- A. J. C. WILSON (1949), The probability distribution of x-ray intensities. *Acta Crystallogr.* **2**, 318—321.
- E. G. FESENKO, I. M. RUMANOVA and N. V. BELOV (1956), The crystal structure of zoisite. *Kristallografiya* **1**, 171—196.

Some observations on the structures of wet and air-dried crystals of vitamin B_{12}

By **DOROTHY CROWFOOT HODGKIN** and **M. J. KAMPER**
Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University

K. N. TRUEBLOOD
University of California, Los Angeles

and
J. G. WHITE
Princeton University

With 4 figures

(Received July 6, 1959)

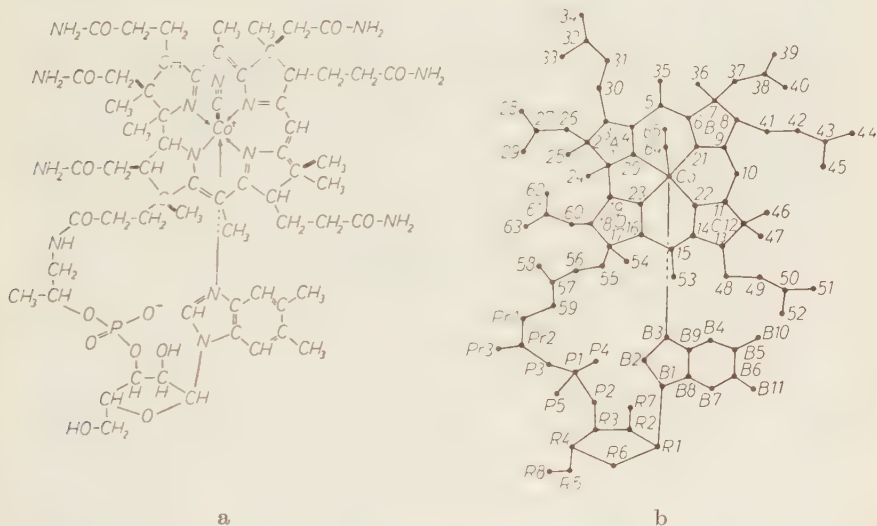
Auszug

Die Strukturuntersuchung von feuchtem und von luftgetrocknetem Vitamin B_{12} ermöglichte die Bestimmung der Atomlagen in den Vitaminmolekülen und der Lagen mancher der sie umgebenden Wassermoleküle. Beide Kristallstrukturen sind sehr ähnlich; sowohl die Lage der Moleküle in bezug aufeinander als die Anordnung mancher Wassermoleküle sind die gleichen. Der Unterschied zwischen der Struktur des trockenen und des feuchten Moleküls besteht nur im Verlust einiger Wassermoleküle pro Elementarzelle, die den Kristall längs unregelmäßiger Wege parallel zur c -Achse verlassen. Das hat zur Folge, daß sich einige Gruppen innerhalb eines jeden Moleküls in neue, stabilere Lagen bewegen.

Abstract

In the investigation of the structures of wet and air dried B_{12} crystals it has been possible to find the positions of the atoms within the vitamin molecules and also of many of the water molecules surrounding them. The two crystal structures are very similar; both the essential packing of the vitamin molecules relative to one another and the arrangement of many of the water molecules are alike. The differences between them are caused by the loss from the wet crystals of a few water molecules only per unit cell which leave the crystal along irregular lines running parallel with the c axis. As a consequence a few groups within each molecule move into new, relatively stable situations, as the crystals are transferred from their mother liquor into the air.

Formal descriptions of the x-ray analyses carried out on vitamin B_{12} crystals, wet and air dried, may, we hope, be ready for publication in the course of the next two years. But we know already a great deal about these crystals which it seems interesting to describe in outline now as a tribute to Professor v. LAUE and to the tremendous possibilities for acquiring knowledge about atomic arrangement and behaviour opened by the discovery of x-ray diffraction by crystals¹.



Formula I

The structural formula for vitamin B_{12} , shown in I, is based in large part upon the results of x-ray analysis; not only the stereochemical relations of the different parts of the molecule to one another but the very existence of the inner nucleus of atoms surrounding the central cobalt atom and of many of the side chains attached to it, which are seen in Fig. 1, have been established through the study of x-ray diffraction effects². This result has depended on various technical

¹ W. FRIEDRICH, P. KNIPPING and M. LAUE, *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Sitzungsber. der Math.-phys. Klasse der Akademie der Wissenschaften zu München **1912**, 303.

² D. C. HODGKIN, J. KAMPER, J. LINDSEY, M. MACKAY, J. PICKWORTH, J. H. ROBERTSON, C. BRINK SHOEMAKER, J. G. WHITE, R. J. PROSEN and K. N. TRUEBLOOD, The structure of vitamin B_{12} . I. An outline of the crystallographic investigation of vitamin B_{12} . *Proc. Roy. Soc. [London] A* **242** (1957) 228—263.

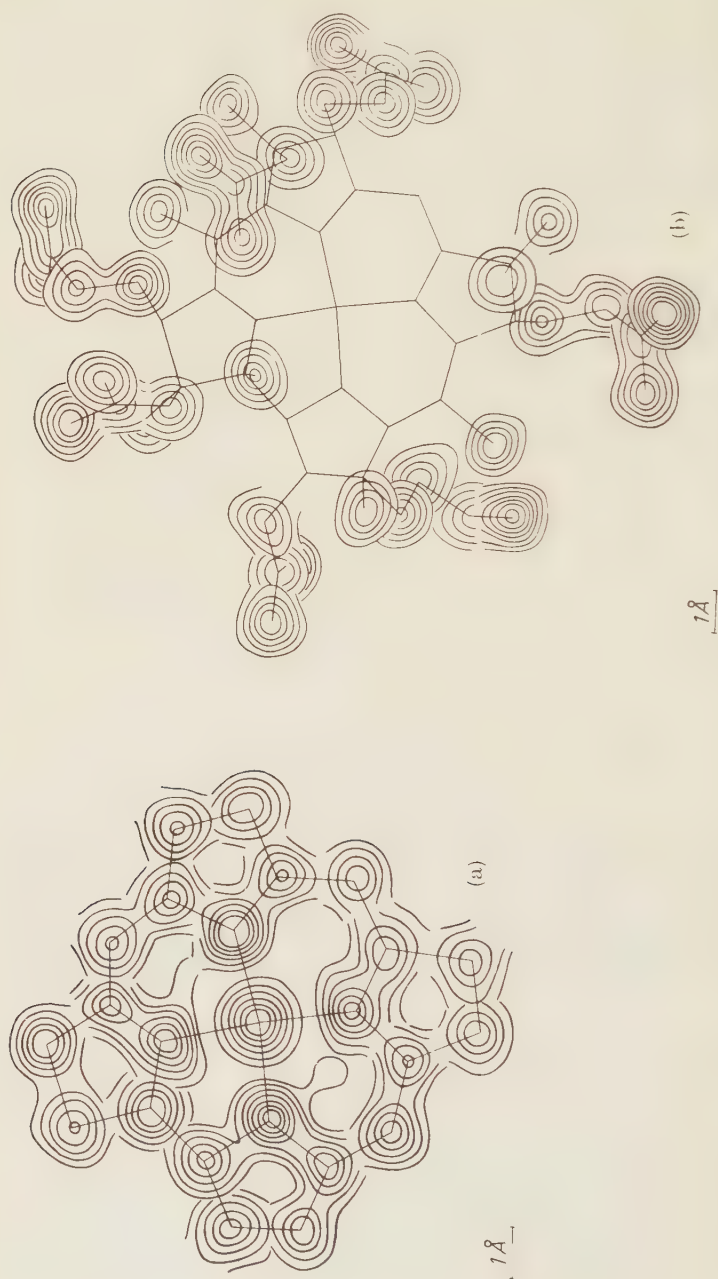


Fig. 1. Electron-density levels over the atoms of (a) the corrin nucleus (b) the side chains attached to the nucleus as observed in the latest calculations on the air dried crystals. The atomic positions are shown projected onto the a plane; the contours are at intervals of $1e/\text{Å}^3$.

advances in the last forty years, and most particularly, on the development of different ways of using Fourier series in the interpretation of x-ray data.

One can trace in a curiously direct way the x-ray analysis of vitamin B₁₂ from the first x-ray photograph taken of copper sulphate pentahydrate. Copper sulphate pentahydrate was chosen by v. LAUE, FRIEDRICH and KNIPPING because it crystallised well and because it contained a relatively heavy atom in the atomic weight range 50 to 100—a range within which also lies the cobalt atom of vitamin B₁₂. The low symmetry of copper sulphate pentahydrate and the corresponding complexity of the diffraction effects observed inhibited further study of the actual atomic arrangement in this crystal for more than twenty years—until the usefulness of Fourier methods had been realised and demonstrated^{3, 4}. BEEVERS and LIPSON then showed that it was possible to find the position of the copper atoms in the crystal from the character of the intensity distribution and, using this evidence, to calculate signs for the observed structure factors and hence electron-density projections which indicated the positions of the remaining atoms⁵. A year later, PATTERSON demonstrated that the calculation of the F^2 series provided direct evidence of the positions of the copper atoms in the crystal and also of all of the other atoms in the one projection of the structure examined⁶.

Formally the x-ray analysis of vitamin B₁₂ differs from that of copper sulphate pentahydrate chiefly because many more atoms are here present in the crystal unit cell and because their relative arrangement in space is asymmetric. The problem as it appeared when B₁₂ crystals were first examined is illustrated by Table 1. This shows the unit-cell dimensions and densities of B₁₂ crystals as observed both wet, kept within their mother liquor⁷, and air dried, i.e. after removal into

³ W. H. BRAGG, X-rays and crystal structure. Phil. Trans. Roy. Soc. **215** (1915) 253.

⁴ W. L. BRAGG, The determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series. Proc. Roy. Soc. [London] **123** (1929) 537.

⁵ C. A. BEEVERS and H. LIPSON, The crystal structure of copper sulphate pentahydrate, CuSO₄ · 5H₂O. Proc. Roy. Soc. [London] **146** (1934) 570.

⁶ A. L. PATTERSON, A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. Z. Kristallogr. **90** (1935) 517–542.

⁷ The density given in Table 1 has been recently measured on wet crystals floating in mixtures of acetone, water and brombenzene. The figure recorded earlier² appears to have been too high owing to rapid loss of water from the crystals under the conditions then used.

the air. The figures in the table define the numbers of atoms present, not counting hydrogen, as about 115 in the asymmetric unit of the wet crystals, about 111 in the air dried crystals. These atoms were clearly to be divided between the vitamin molecule and water of crystallisation, a few molecules of which had moved out of the crystals directly these were taken from their mother liquor. The exact division of

Table 1. B_{12} crystal data

	wet	air dried *		
<i>a</i>	25.33 Å	24.55 Å		24.35 Å
<i>b</i>	22.32	21.04		21.29
<i>c</i>	15.92	16.08		16.02
Density	1.29		1.34	
Space group	$P2_12_12_1$		$P2_12_12_1$	
<i>n</i>	4		4	
<i>M</i>	1750	1676		1673

where *M* is the weight of the crystallographic asymmetric unit.

* The cell constants of the air dried crystals are somewhat variable. Those recorded were measured on the crystals used in the structure analysis at Princeton and at Oxford.

the atoms between vitamin and water was uncertain from the early chemical analyses of the crystals owing to the complexity of the structure present and to difficulties in removing the water of crystallisation. It has been gradually defined in the course of structure analysis so that we can now describe both wet and air-dried crystals as containing vitamin molecules of chemical formula $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$ together with about 22 and 18 water molecules respectively.

The x-ray analysis of both wet and air-dried B_{12} crystals began with the deduction of the cobalt atom positions in the crystals, clearly shown by some of the highest peaks in the three-dimensional Patterson distribution. As in the case of copper sulphate pentahydrate, a number of other atomic positions were also recognisable in this distribution owing to the relative importance of peaks due to vectors between the cobalt atom and lighter oxygen, nitrogen and carbon atoms. But while in the copper sulphate distribution, calculated by Patterson, only one prominent peak in the F^2 series was not due to a vector involving the copper atom, it was clear that in the B_{12} distribution many of the prominent peaks did not involve the cobalt-atom vectors, and the immediate selection of more than a relatively small number of additional atomic sites with any certainty was impossible. The

conditions first recognised in the Patterson distribution appear also in the first approximate electron-density distributions, derived using phase angles calculated from the contributions of the cobalt atoms alone to the x-ray scattering. The distributions show peaks, many of which clearly indicate additional atomic positions, together with others which are 'spurious'. Many of the 'spurious' peaks are at similar positions in space to accidental coincidences of vector density obtained by plotting the Buerger minimum function in relation to the cobalt atom positions in the three-dimensional Patterson distribution.

Where the chemical structure of a unit present in the crystal was known, it proved not very difficult to recognise atomic positions in the first electron-density calculations ($\rho 1$), in spite of their confused character. The benziminazole nucleus and phosphate group had been shown by chemical degradation to be present: their situation in the crystal was derived quite independently by J. G. WHITE at Princeton and by J. H. ROBERTSON and D. HODGKIN at Oxford, from similar but independently calculated $\rho 1$ distributions. Similarly, at a later stage, when the form of the inner corrin nucleus of B₁₂ had been recognised from a distribution calculated for the selenocyanide derivative of B₁₂, it was easy to place the corresponding atoms in $\rho 1$ for both wet and air dried B₁₂ crystals and in crystals of a hexacarboxylic acid degradation product of these, which was studied later⁸.

Table 2. Height relations of peaks in $\rho 1$, $\rho 2$ and $\rho 3$ not corresponding with atoms used in phasing
(Air dried B₁₂, Oxford series)

Peak height	$\rho 1$			$\rho 2$			$\rho 3$	
	Total	Select- ed for set 2	Select- ed later	Total	Select- ed for set 3	Select- ed later	Total	Select- ed later
$e/\text{\AA}^3$								
< 1	*	6	29	*	3	7	*	6
1–1.5	103	28	21	62	14**	3	8	3
1.5–2.0	23	9	5	29	28		1	1***
> 2.0	10	5	4	3	3			

* not enumerated. **6–7 wrong. *** area 0.8 Å from preferred position.

⁸ D. C. HODGKIN, J. PICKWORTH, J. H. ROBERTSON, R. J. PROSEN, R. A. SPARKS and K. N. TRUEBLOOD, The structure of vitamin B₁₂. II. The crystal structure of a hexacarboxylic acid obtained by the degradation of vitamin B₁₂. Proc. Roy. Soc. [London] A 188 (1959) 306.

The addition of an appreciable number of new atomic positions into structure-factor calculations, which could be used to provide an improved set of phase angles for the terms in the Fourier series, results in greatly improved electron-density distributions in which the 'spurious' peaks are relatively lower. Table 2 illustrates some stages in the electron-density calculations on air-dried B_{12} crystals (Oxford

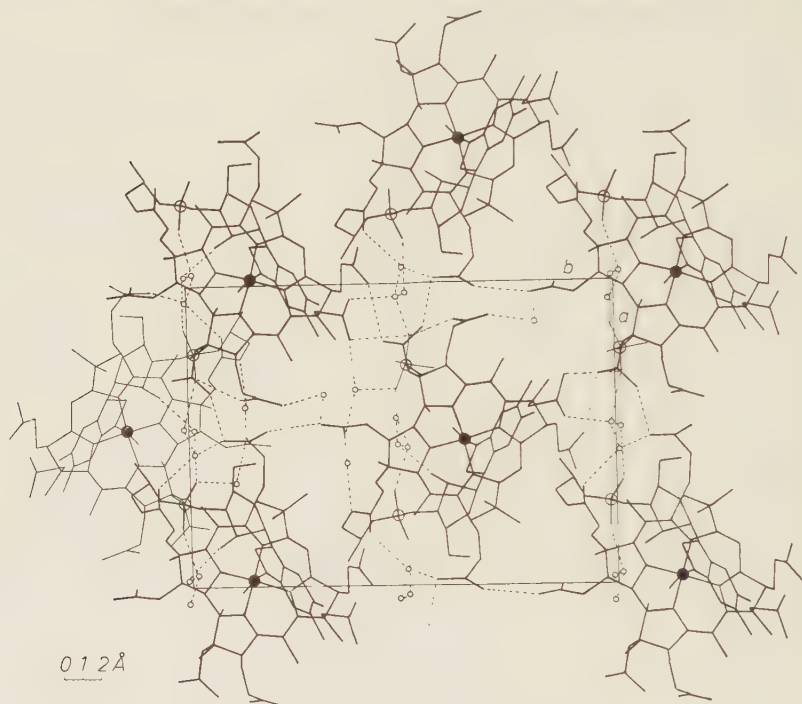


Fig. 2a

Fig. 2. Wet vitamin B_{12} crystals. (a) atomic positions projected onto the a plane. The molecules shown in heavy lines have cobalt atoms with parameters of $x \sim 0$ and constitute one layer. The phosphate groups and a single molecule belonging to the layer centred around cobalt atoms at $x \sim \frac{1}{2}$ are shown in thin lines. The hydrogen-bonded contacts between molecules are dotted. Only a few water molecules (small circles) involved in these contacts are indicated. (b) atomic positions projected along c . Molecules centred around cobalt with $z \sim 0$ and $z \sim \frac{1}{2}$ are shown in full and dotted lines respectively.

series). At each stage there is still some sorting necessary, but the choice of new atomic sites becomes increasingly more limited.

The principle hazard in this process lies in the difficulty of making a correct selection at early stages of the calculation and the effect that

incorrect selection has on the appearance of subsequent electron-density distributions. These show peaks at the positions of wrongly sited atoms which are very little lower than those due to atoms correctly placed. The removal of false peaks by formal methods is very slow: generally when doubt was felt about the distribution of atoms in some region of the crystal structure, these were deliberately excluded

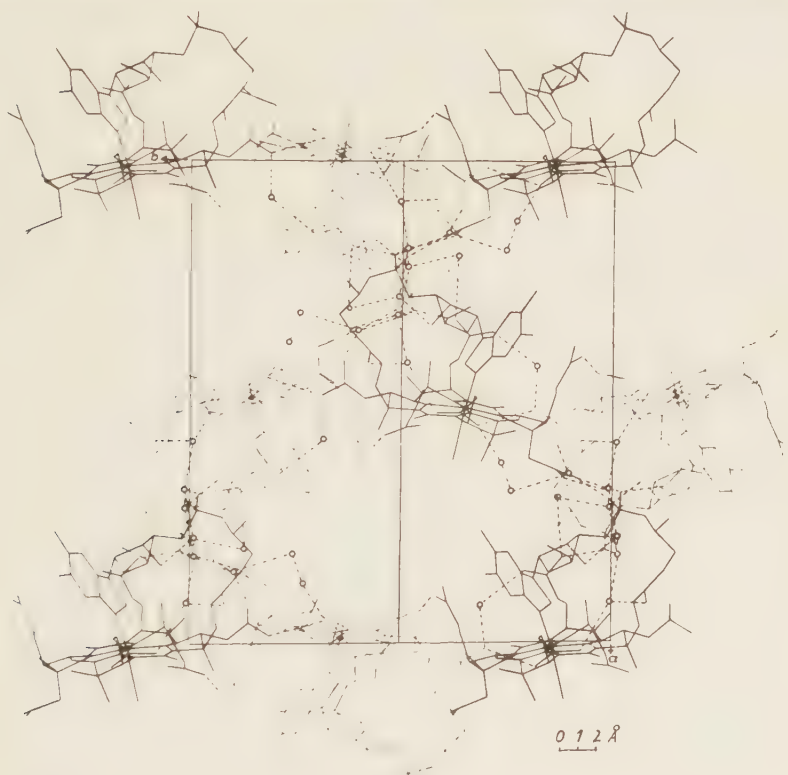


Fig. 2b

from the next round of the phasing calculations. The effects of such exclusion could be tested at any stage of the analysis; from the early search for the arrangement of the atoms in the corrin nucleus in J. G. WHITE'S investigation to the most recent attempts to place the water molecules in the wet and air-dried crystals.

In the latest calculations of the electron-density distributions, positions have been assigned to all the atoms in the vitamin molecules in the wet and air-dried crystals and to most of the water molecules. These atomic positions are illustrated by Figs. 2, 3 and 4. The precision

with which they are known can certainly be increased with further refinement of the crystal structures (R , the discrepancy index, is 26–27% at this stage). In the meantime, the intricate relation between the two crystals, wet and air dried, adds considerable strength to one's conviction that essentially the correct atomic distribution has been found.

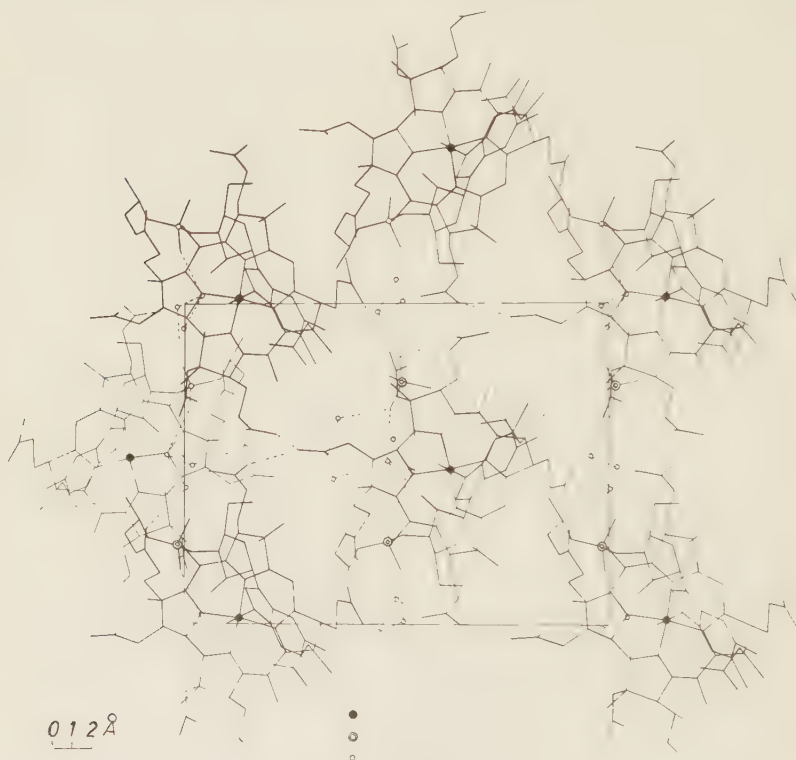


Fig. 3a

Fig. 3. Air dried vitamin B_{12} crystals. (a) atomic positions projected along a . The conventions used here are as in 2(a). (b) atomic positions projected along c . The water molecule positions at present preferred are shown by small circles. Hydrogen bonded contacts are dotted

In outline, the crystal structures are extremely simple. Roughly spherical molecules 12–14 Å across are packed in layers in an approximately hexagonally close-packed array. The layers are slid a little from the formal close-packed positions one above the other to permit linking together of the phosphate groups of molecules in neighbouring layers through a pair of water molecules. There are a

number of direct contacts between the atoms of neighbouring molecules both between and within the layers. These include van der Waal's contacts between, for example, the cyanide nitrogen atom and benzimidazole carbon atoms of succeeding molecules in the direction of the a axis, and many hydrogen-bonded contacts between the active groups on the outside of each molecule. It is these contacts which clearly determine the exact disposition of the different side chains attached to the corrin nucleus in the crystal. They are marked with dotted lines in Figs. 2 and 3 and are a little different in the wet and air-dried crystals.

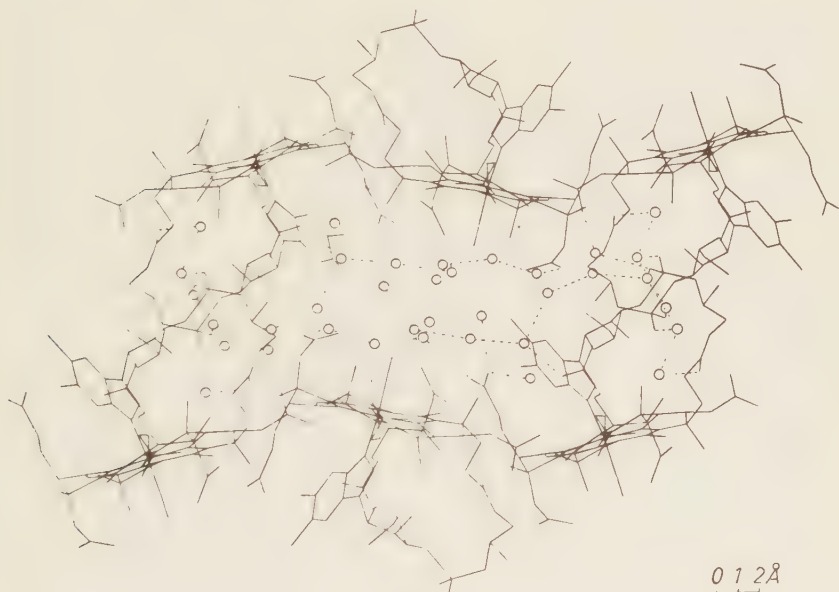


Fig. 3b

0 1 2 Å

The awkward shape of the B₁₂ molecules leaves a large space between them which is effectively filled with water molecules in both wet and air-dried crystals. The total number of water molecules in each crystal unit cell is divided into two regions between the layers of vitamin molecules. In each region there are some forty four molecules in contact with one another in the wet crystals, rather less in the air dried. So many molecules together almost constitutes a region of liquid water, but for the constraints applied by the surrounding amide and phosphate groups. And this liquid character is enhanced

by the fact that in one direction, along the c axis, the water-molecule distribution is continuous throughout the whole of the wet crystal.

Fig. 4a illustrates the positions of the water molecules in wet B_{12} crystals which seem at present most probable. They have been selected from peaks observed in a series of difference syntheses calculated after the atoms in the vitamin molecule itself had been placed. Some of

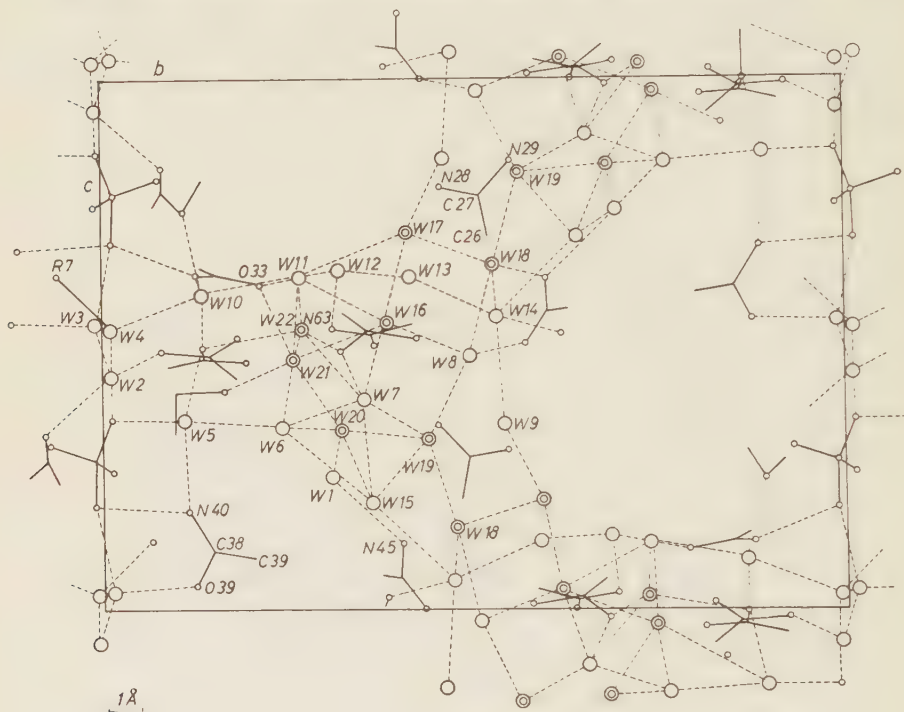


Fig. 4a

Fig. 4. The present preferred positions for water molecules in (a) wet B_{12} crystals, (b) air dried B_{12} crystals projected onto the a plane. The water molecules (large circles) and active groups of the molecule (small circles) in the region between $x = 0$ and $x = \frac{1}{2}$ only are shown. All contacts of 3.5 Å or less are dotted. The sites from which water molecules move when the wet crystals are air dried are marked with double circles.

them may be accepted with considerable confidence, W3 and W4, for example, which link the phosphate oxygen atoms together. These two are surrounded by other atoms, hydrogen bonded to them in very good tetrahedral coordination, W3 by one phosphate and one amide oxygen atom and two water molecules, W4 by the ribose 7 hydroxyl group, one phosphate oxygen atom and two water molecules. Others,

while linked to active groups, make fewer contacts but still are firmly held; such are W2 between two amide oxygen atoms and a water molecule or W1 between amide N(?)⁴⁵ and W20. Leading away from the phosphate oxygen atoms one can trace two zigzag chains of water molecules of which the next members, W5 and W10, also form a convincing series of hydrogen-bonded contacts. But gradually the

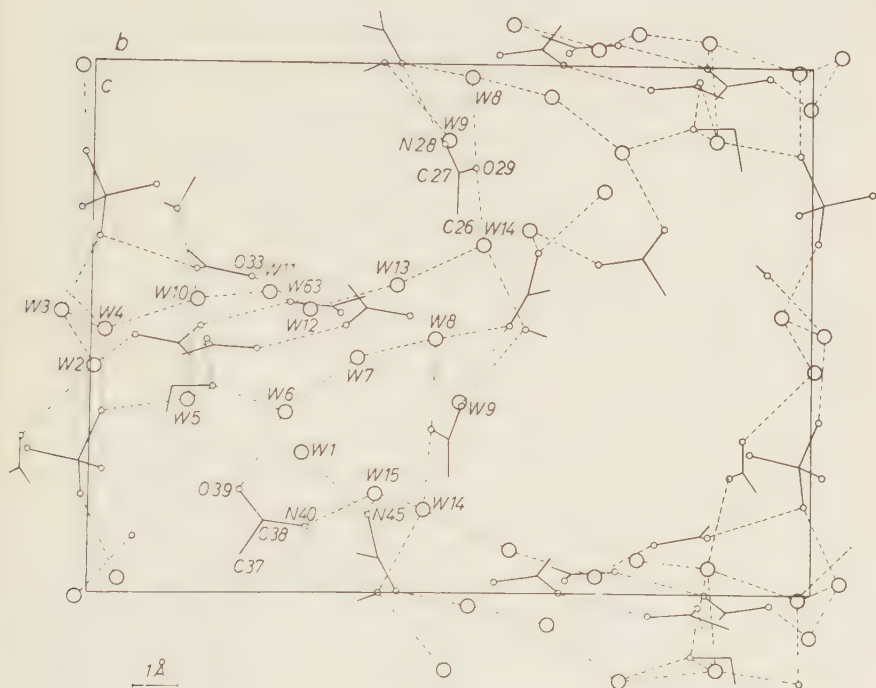


Fig. 4b

situation deteriorates. There are peaks in the difference maps around which the coordination seems very irregular: W16 and W7 of Fig. 4, for example, make five and six contacts respectively with neighbouring atoms at distances varying between 2.5 and 3.5 Å. And the difference-density peaks in this region are rather low and frequently too near neighbouring small peaks, which may represent alternative water molecule positions. It seems likely that here there is considerable movement of water molecules from one place to another, limited only by the constraints imposed by the surrounding amide groups.

⁹ Some uncertainty still attaches to the distinction between the oxygen and nitrogen atoms in the different amide side chains.

The situation found in the air-dried crystals through a similar series of calculations is somewhat different. Again there are a number of water molecules, and particularly 2, 3, 4, 5 and 10 associated with the phosphate groups, which can be placed with great confidence. Others are represented by low, drawn out, maxima in the electron-density difference maps which only approximately mark an atomic site. These types together include fifteen molecules in the crystal asymmetric unit, thirty in the watery region which can all be recognised as equivalent to water molecules sited in the wet crystals—they have been given the same numbers in Figures 4a and 4b. They outline in the wet crystal a zigzag line of possible water-molecule sites which extends from one side of the crystal to the other in the direction of the *c* axis. Along this line, the water molecules can move out, one after the other from the wet crystals, as these are picked out of their mother liquor. The unit-cell molecular-weight relations suggest that about four water molecules per B_{12} molecule actually leave the crystals in this process. Their movement leads to readjustments all round in the relative positions of the B_{12} molecules themselves.

It is interesting to look at some of the details of the changes that occur. One of the most dramatic is the turning of the amide group, C37, C38, O39 and N40 about the single bond C7 to C37. In its first position, in wet B_{12} , the amide oxygen and nitrogen atoms are hydrogen bonded to W3 and the phosphate oxygen P4; in its second position, they are bonded to W6 and W15, which lie, with small adjustments in position, ready to receive it. Again in wet B_{12} , amide O(?)33 is linked through W12 to amide N(?)63; the movement of the water molecules permits these two amide groups to fall into direct contact with one another in the air-dried crystals at 3.01 Å apart. The passage of W20 out of the wet crystal leaves W1 rather isolated in the dry crystal hanging, as if by a thread, to N45 in a hole bounded by methyl groups. And the disappearance of W19 and the small turning of the vitamin molecules relative to one another is correlated with the twisting of the amide group C26, C27, N28 and O29 about the carbon—carbon single bond, C26—C27. This twist breaks the contact O29 to N52 and, since O29 drops down into the stream, probably also, in the end, interrupts, at least temporarily, the movement of water molecules from the crystals.

The electron-density distributions calculated for the air-dried crystals carry marks which seem to be the consequences of these movements. Over most of the B_{12} molecule, the atoms are represented

by sharp electron-density peaks but the peripheral amide groups are generally more drawn out; particularly the amide group C27, N28 and O29, which is disturbed by the stream, is confused in its outlines and was difficult to place at early stages of the crystal-structure analysis. Also in certain regions, particularly in the neighbourhood of W13 and W15, several small electron-density peaks persist. These may be only imperfections of the present stage of refinement of the crystal structure. But it is at least possible that they are real indications of water molecules left at rather different positions in different crystal unit cells during the transformation from wet to dry. It is unlikely that so complex and varied a series of atomic movements occurs in exactly the same way all over the crystals, especially as it leads off from a region of the crystal which already has some of the irregularity characteristic of the liquid state. Certainly crystals dried under rather different experimental conditions show small differences in cell dimensions and stability which must, in turn, be correlated with small differences in the positions and even of the number of the atoms within them.

It seems therefore that neither of these two crystal structures as we now understand them have quite the precisely defined characteristics of the crystals first studied by x-ray diffraction. In the wet crystals the vitamin molecules are suspended in water which we can almost see flowing past them though the crystals in narrow streams, one water molecule deep. In the air-dried crystals, the vitamin molecules rest a little disturbed, and the crystals vary accordingly. And though, as a consequence, we have lost the possibility of very exact definition of the atomic positions in the crystal, we have gained evidence of ways in which the B₁₂ molecules themselves may move and change in response to the moving water molecules around them, as they must move and change in solution and in the living cell.

In conclusion we should perhaps add that this paper represents a summary of some observations made towards the end of a long series of investigations by a number of different authors, who should all be associated with us in offering this contribution. We should name particularly Dr. JUNE LINDSAY, Dr. J. H. ROBERTSON, Dr. CLARA BRINK SHOEMAKER and Mrs. M. MACKAY, who worked on the early experimental study of the crystals and Dr. D. W. J. CRUIKSHANK, Miss DIANA PILLING and Dr. R. A. SPARKS, who made many of the calculations necessary in their structure analysis.

On the geometrical interpretation of statistical relations between signs or phases of structure factors

By YOSHIRO KAINUMA* and WILLIAM N. LIPSCOMB

School of Chemistry, Institute of Technology
University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

With 6 figures

(Received July 6, 1959)

Auszug

Die statistischen Beziehungen zwischen den Vorzeichen oder Phasen der Strukturfaktoren werden durch die Annahme erklärt: Wenn $U(h)$, $U(h')$ und $U(h + h')$ sämtlich groß sind, ist es wahrscheinlich, daß hohe positive Dichtemaxima aus der Überlagerung von drei Fourier-Termen folgen, die den Vektoren h , h' und $h + h'$ des reziproken Gitters entsprechen. Die Untersuchung ist eine Erweiterung der von GOLOWASTIKOW und BELOW 1955 aufgestellten Vorzeichenbeziehungen auf geometrischer Grundlage.

Abstract

The statistical relations between signs or phases of structure factors are made plausible by the assumption that when $U(h)$, $U(h')$ and $U(h + h')$ are all large, high positive peaks of scattering density probably result from the superposition of three Fourier terms corresponding to reciprocal lattice vectors h , h' and $h + h'$. Our study is an extension of the geometrical basis for sign relations established by GOLOVASTIKOV and BELOV in 1955.

Introduction

The probable sign relations among larger structure factors in centrosymmetric crystals were found by COCHRAN (1952) and ZACHARIASEN (1952) and have since been studied by other authors. The extension of the sign relations into the phase relations between structure factors in non-centrosymmetric crystals was given by COCHRAN (1955).

The geometrical basis of sign relations was first presented by GOLOVASTIKOV and BELOV (1955), and was later discovered independently by LIPSON and TAYLOR (1958), BUEGER (private com-

* On leave of Physical Institute, Nagoya University, Nagoya, Japan.

munication, 1959), and by us as presented below in a more extended development to include phase relations and scatterers with negative amplitudes.

The sign or phase relation is derived from the assumption that the superposition of three cosine terms in Fourier series probably gives relatively high peaks in the electron density when the three coefficients $U(\mathbf{h})$, $U(\mathbf{h}')$ and $U(\mathbf{h} - \mathbf{h}')$ have large absolute values. The bases of this argument are the geometrical relation among the three lattice planes, \mathbf{h} , \mathbf{h}' and $\mathbf{h} - \mathbf{h}'$, and a variant of the lattice plane defined below in terms of the phase angle of the structure factor.

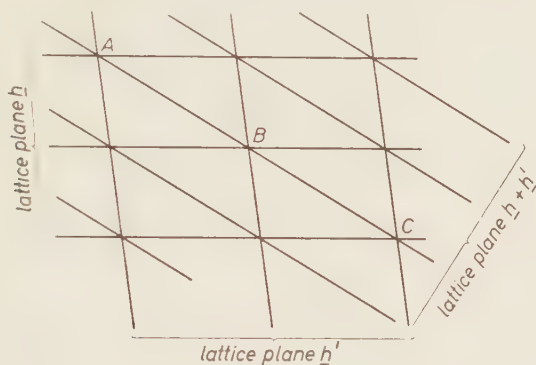


Fig. 1

The present approach is closely related to the familiar method of structure analysis given by LONSDALE (1929), and used later by many authors. The methods employed here permit ready generalization to situations in which scatterers with negative atomic scattering amplitudes dominate. The general method of interpretation employed here is related to the traditional (LONSDALE, 1929) use of intersections of lattice planes having both high-order indices and large structure factors, in order to locate atoms on or near lattice planes having high structure factors. It is also related to discussions (COCHRAN, 1952) in which sign or phase relations are based on the assumption that the electron density in crystals makes greater excursions in the positive direction rather than in the negative direction in Fourier maps.

Geometrical relation among lattice planes defined by \mathbf{h} , \mathbf{h}' and $\mathbf{h} + \mathbf{h}'$

This relation, shown in Fig. 1, can also be expressed in mathematical form as follows. From the equation $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = n$, where \mathbf{r} is a vector to a

point in the lattice plane defined by \mathbf{h} , and n is an integer, we may write the equations

$$\begin{aligned}\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_A &= n, & \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_B &= n + 1, & \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_C &= n + 2, & \dots \\ \mathbf{h}' \cdot \mathbf{r}_A &= n', & \mathbf{h}' \cdot \mathbf{r}_B &= n' - 1, & \mathbf{h}' \cdot \mathbf{r}_C &= n' - 2, & \dots\end{aligned}$$

among the vectors to the points A, B, C, \dots in terms of \mathbf{h} and \mathbf{h}' . But these equations imply that

$$(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_A = (\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_B = (\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_C = n + n',$$

i.e. that the points A, B, C, \dots lie also on the lattice plane defined by $\mathbf{h} + \mathbf{h}'$.

Definition of the Fourier plane

The structure factor $U(\mathbf{h})$ has a real and imaginary part such that a phase angle $\varphi(\mathbf{h})$ can be defined by $\sin \varphi = (\text{Im} U)/|U|$ and $\cos \varphi = (\text{Re} U)/|U|$. Then

$$U = |U| \exp(i\varphi),$$

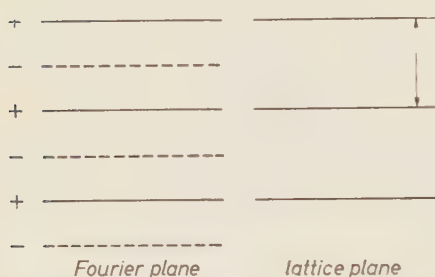


Fig. 2a

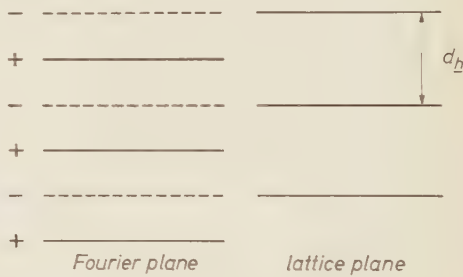


Fig. 2b

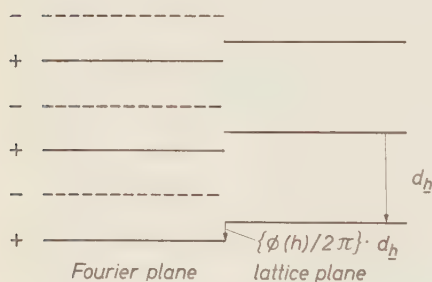


Fig. 2c

where we can think of φ as the relative displacement of a conspicuous plane of atoms relative to the crystallographically defined plane associated with $U(\mathbf{h})$. Now $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = n$ defines a set of planes repeating every integer, so that $2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ defines the phase angle of these planes relative to the origin. Hence

$$\cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \varphi) = 1$$

is satisfied by a vector \mathbf{r} defining the "positive branch of a Fourier plane". Similarly, $\cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \varphi) = -1$ defines the negative branch. Other equations, equivalent to these, are

$$2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \varphi = 2n\pi \quad \text{and} \quad 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \varphi = (2n - 1)\pi$$

for the positive and negative branches, respectively; also

$$U(\mathbf{h})e^{-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} + U(-\mathbf{h})e^{2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} = \pm 2|U(\mathbf{h})|$$

is an equivalent alternative definition. Friedel's law can be employed to prove that the Fourier planes \mathbf{h} and $-\mathbf{h}$ coincide with each other. In the special case of centrosymmetric crystals, the case $q = 0$ corresponds to a positive U : i.e., one in which atoms are predominantly along lattice planes. Alternatively, the case $q = \pi$ corresponds to negative U , and thus to atoms predominantly in planes halfway between the lattice planes. Both reduce the appropriate equations given above to $\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} = n$ for the lattice planes. The properties of Fourier planes described above are illustrated in Fig. 2.

Probable sign relations among $U(\mathbf{h})$, $U(\mathbf{h}')$ and $U(\mathbf{h} + \mathbf{h}')$

In centrosymmetric crystals, the two geometrical relations among these three Fourier planes are shown in Fig. 3. The sign relations follow from the geometrical relation among these lattice planes

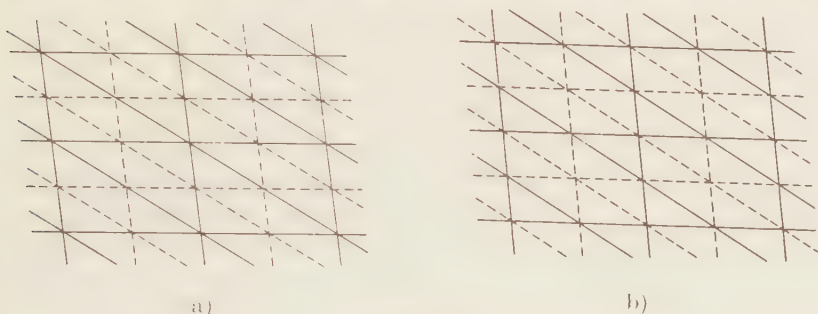


Fig. 3

(Fig. 1), and the properties of Fourier planes described above are illustrated in Fig. 2. In Fig. 3a, three structure factors are positive, or two are positive and one is negative, so that

$$S(\mathbf{h})S(\mathbf{h}') = S(\mathbf{h} + \mathbf{h}').$$

This situation arises when all of the individual atomic scattering amplitudes are positive, or, in general, when there are high peaks and not so deep valleys or ridges in the density function,

$$U(\mathbf{h}) \cos 2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} + U(\mathbf{h}') \cos 2\pi\mathbf{h}'\cdot\mathbf{r} + U(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cos 2\pi(\mathbf{h} + \mathbf{h}')\cdot\mathbf{r}.$$

Thus the probability that the larger structure factors satisfy this sign relation is related to the more probable coincidences of positive scatterers on the three lattice planes or on two planes halfway between lattice planes and on the other one of these three lattice planes. The results may be capable of extension to signs and phases of coefficients of a modification (LIPSCOMB, 1957) of the P_s function (PEPINSKY and OKAYA, 1956) in crystals containing anomalous scatterers.

It may be useful in the interpretation of neutron diffraction data to add the relation

$$S(\mathbf{h})S(\mathbf{h}') = -S(\mathbf{h} + \mathbf{h}')$$

as shown in Fig. 3b. Here, every intersection of positive branches of two of the Fourier planes is at the negative branch of the third; but, more important, the intersection of two negative branches coincides with the negative branch of the third, and hence the relation

$$S(\mathbf{h})S(\mathbf{h}') = -S(\mathbf{h} + \mathbf{h}')$$

applies. This relation would apply when negative atomic scatterers dominate the sign relations.

Phase relations among $U(\mathbf{h})$, $U(\mathbf{h}')$ and $U(\mathbf{h} + \mathbf{h}')$

In non-centrosymmetric crystals, the intersections of pairs of Fourier planes do not, in general, coincide. The relation is derived from Fig. 4, where A is the intersection of positive branches of Fourier planes \mathbf{h} and \mathbf{h}' and B and B' are intersections of positive branches of Fourier planes \mathbf{h}' and $\mathbf{h} + \mathbf{h}'$. For convenience, A , B and B' are chosen along the same line. The points A and B satisfy the equations

$$\begin{aligned} 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_A &= \varphi(\mathbf{h}) \pmod{2\pi} \\ 2\pi\mathbf{h}' \cdot \mathbf{r}_A &= \varphi(\mathbf{h}') \pmod{2\pi} \\ 2\pi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_B &= \varphi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \pmod{2\pi} \end{aligned}$$

from which

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') - \varphi(\mathbf{h}) - \varphi(\mathbf{h}') &= 2\pi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) \\ &= 2\pi \frac{\overrightarrow{AB}}{d_{\mathbf{h}+\mathbf{h}'}} = 2\pi \frac{\overrightarrow{AB}}{\overrightarrow{BB'}} \pmod{2\pi}. \end{aligned}$$

Note that the ratio $\overrightarrow{AB}/\overrightarrow{BB'}$ is > 0 if $\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{BB'} > 0$, and is < 0 if $\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{BB'} < 0$.

The special cases when the phases satisfy either

$$\varphi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') - \varphi(\mathbf{h}) - \varphi(\mathbf{h}') = 0 \pmod{2\pi}$$

or

$$\varphi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') - \varphi(\mathbf{h}) - \varphi(\mathbf{h}') = \pi \pmod{2\pi}$$

give the geometrical relations between Fourier planes, as shown in Figs. 3a and 3b, respectively. In these cases, the sum of the three cosine terms

$$\begin{aligned} &|U(\mathbf{h})| \cos [2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{h})] + |U(\mathbf{h}')| \cos 2\pi [(\mathbf{h}' \cdot \mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{h}')] \\ &+ |U(\mathbf{h} + \mathbf{h}')| \cos [2\pi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r} - \varphi(\mathbf{h} + \mathbf{h}')] \end{aligned}$$

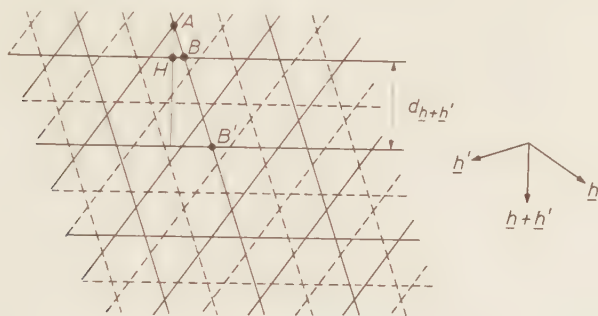


Fig. 4

shows the same properties as those discussed above for the centrosymmetric examples. By an argument similar to that employed above, then, the usual case of positive atomic scatterers would make the relation $\varphi(\mathbf{h} + \mathbf{h}') - \varphi(\mathbf{h}) - \varphi(\mathbf{h}') = 0 \pmod{2\pi}$ most probable.

Sign and phase relations between $U(\mathbf{h})$ and $U(2\mathbf{h})$

The two geometrical relations between Fourier planes for \mathbf{h} and $2\mathbf{h}$ in centrosymmetrical crystals is shown in Fig. 5. In Fig. 5a, the sign of $U(\mathbf{h})$ can be either $+$ or $-$, corresponding to a vertical displacement of one-half of the repeat, but in both cases these planes coincide with the positive branch of the Fourier plane $2\mathbf{h}$. Hence the relation $S(2\mathbf{h}) = 1$ applies. This situation is thus the result expected when positive scatterers dominate in defining the Fourier planes of the sum,

$$U(\mathbf{h}) \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + U(2\mathbf{h}) \cos 2\pi 2\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}.$$

On the other hand, the coincidence of negative branches of the Fourier planes when negative scatterers dominate leads to $S(2\mathbf{h}) = -1$, as illustrated in Fig. 5b.



Fig. 5

For non-centrosymmetric crystals the more general situation shown in Fig. 6 leads to the phase relation

$$\varphi(2\mathbf{h}) - 2\varphi(\mathbf{h}) = 2(\overline{AB}/\overline{BB'}) \pmod{2\pi}$$

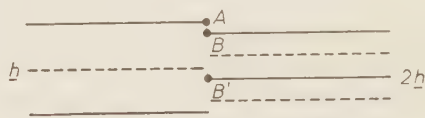


Fig. 6.

by an argument essentially the same as that used above. Again the cases of interest are

$$\varphi(2\mathbf{h}) - 2\varphi(\mathbf{h}) = 0 \pmod{2\pi}$$

and

$$\varphi(2\mathbf{h}) - 2\varphi(\mathbf{h}) = \pi \pmod{2\pi}.$$

These two cases correspond, respectively, to Figs. 5a and 5b, and the interpretation of the sum of cosine terms

$$|U(\mathbf{h})| \cos [2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \varphi(\mathbf{h})] + |U(2\mathbf{h})| \cos [2\pi 2\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} - \varphi(2\mathbf{h})]$$

is, then, that $q(2\mathbf{h}) - 2q(\mathbf{h}) \equiv 0 \pmod{2\pi}$ is the most probable relation when positive scatterers dominate.

Acknowledgement

This research was supported by the National Science Foundation.

References

- M. J. BUEGER (1959), private communication; also to appear in a forthcoming book, *Crystal-structure analysis* (John Wiley, New York).
- W. COCHRAN (1952), A relation between the signs of structure factors. *Acta Crystallogr.* **5**, 65–67.
- W. COCHRAN (1955), Relations between the phases of structure factors. *Acta Crystallogr.* **8**, 473–478.
- N. I. GOLOVASTIKOV and N. V. BELOV (1955), *Doklady Akademii Nauk USSR* **104**, 540–542.
- W. N. LIPSCOMB (1957), Vector convergence in the noncentrosymmetric $|F|^2$ series. *J. Chem. Physics* **26**, 713–714.
- H. LIPSON and C. A. TAYLOR (1958), Fourier transforms and x-ray diffraction, (G. Bell and Sons, Ltd.), 55–57.
- K. LONSDALE (1929), The structure of the benzene ring in $C_6(CH_3)_6$. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **123**, 494–515.
- R. PEPINSKY and Y. OKAYA (1956), Determination of crystal structures by means of anomalously scattered x-rays. *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.*, **42**, 286–292.
- W. H. ZACHARIASEN (1952), A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallogr.* **5**, 68–73.

Note on reduced cells

By M. J. BUEGER

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

With 1 figure

(Received April 9, 1959)

Auszug

Die in früheren Veröffentlichungen^{1,2} mitgeteilte Theorie und ihre Anwendung, die reduzierte Zelle mittels eines Algorithmus aufzufinden, war unvollständig. Die früher genannten Bedingungen sind für die Ermittlung der reduzierten Zelle *notwendig*. Unter der Voraussetzung, daß $s_{11} + s_{22} + 2s_{12} + 2s_{23} + 2s_{31}$ positiv ist, sind sie auch *hinreichend*. Ist jedoch der Ausdruck negativ, so wird ein weiterer, einfacher Schritt zur Bestimmung der reduzierten Zelle erforderlich.

Abstract

In earlier publications^{1,2}, the theory and practice of finding the reduced cell by an algorithm was not complete. In this paper it is shown that, if the faces of a cell are reduced plane cells, the cell is usually reduced, but for certain extreme cases of type-II cells, it is not reduced. The conditions given earlier were therefore necessary conditions that a cell is reduced. They are also sufficient conditions provided that $s_{11} + s_{22} + 2s_{12} + 2s_{23} + 2s_{31}$ is positive. When it is negative, one more simple step is required to find the reduced cell by the algorithm method.

Introduction

The *reduced cell* is the one defined by the three shortest noncoplanar translations of the lattice. It can be either of two types, namely, type I whose interaxial angles are all acute, or type II whose interaxial angles are all obtuse. Any arbitrary primitive cell can be transformed into the reduced cell by at least three methods: graphically,

¹ M. J. BUEGER, Reduced cells. Z. Kristallogr. **109** (1957) 42–60.

² LEONID V. AZAROFF and MARTIN J. BUEGER, The powder method in x-ray crystallography. (McGraw Hill, New York, 1958) Chapter 11.

by trial computation, or by an algorithm. In an earlier paper on reduced cells¹, and in Chapter 11 of *The powder method*², there is an inconsistency which is discussed and corrected in this note. In the places cited, provision was not made, in the discussion of the algorithm method, for the possibility that a body diagonal of the cell might be shorter than the longest cell edge. It will be shown below that this condition can occur, but only for very obtuse, type-II cells, and then only for the particular body diagonal [111].

The general nonaxial translations

The cell found by the algorithm is characterized by

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}| &\leq \frac{1}{2} a^2 \\
 |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}| &\leq \frac{1}{2} b^2 \\
 |\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}| &\leq \frac{1}{2} b^2 \\
 |\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}| &\leq \frac{1}{2} c^2 \\
 |\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}| &\leq \frac{1}{2} c^2 \\
 |\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}| &\leq \frac{1}{2} a^2.
 \end{aligned} \tag{1}$$

These are also necessary conditions that the cell is reduced. To investigate whether they are also sufficient conditions, it must be shown that \mathbf{a} , \mathbf{b} , and \mathbf{c} are shorter than any other translation of the lattice.

Let the cell edges, in order of increasing length, be \mathbf{a} , \mathbf{b} , and \mathbf{c} . Since $c > b > a$, an obvious step is to investigate under what conditions \mathbf{c} is shorter than some arbitrary translation t_{uvw} . The value of t_{uvw}^2 is

$$t_{uvw}^2 = u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uv \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + 2vw \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + 2wu \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}, \tag{2}$$

so that the required condition is

$$c^2 \leq u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uv \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + 2vw \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + 2wu \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}. \tag{3}$$

Now, w cannot be allowed to be zero, for then \mathbf{c} would be compared with translations coplanar with \mathbf{a} and \mathbf{b} , and the only requirement in this plane for a reduced cell is that \mathbf{a} and \mathbf{b} be shorter than any other translations in the plane. This is already assured by (1). Furthermore, v and w need not equal zero, since, if they do, the resulting condition

is already contained in (1). Thus, the only values of u , v , and w to be considered are the non-zero integers, both positive and negative.

The smallest value of the right-hand side of (3) occurs for $u = v = w = \pm 1$. To see this, let $u = v = w = 1$, so that (3) becomes

$$c^2 \leq a^2 + b^2 + c^2 + 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + 2\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + 2\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}. \quad (4)$$

If, for example, u in (3) is increased from 1 to 2, this amounts to adding to the right of (4)

$$3a^2 + 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + 2\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}. \quad (5)$$

But, according to (1)

$$a^2 - 2|\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}| \geq 0 \quad (6)$$

and

$$a^2 - 2|\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}| \geq 0 \quad (7)$$

so

$$2a^2 - 2|\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}| - 2|\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}| \geq 0. \quad (8)$$

It follows that (5) is more positive than (8) by at least a^2 . Thus, substituting $+1$ or -1 for u , v , and w in (3) gives the shortest translations not contained in the three faces of the cell.

The four body diagonals of the cell

The problem has now been reduced to finding the conditions under which the longest edge of the cell is shorter than each of the four translations \mathbf{t}_{111} , $\mathbf{t}_{1\bar{1}\bar{1}}$, $\mathbf{t}_{1\bar{1}1}$, and $\mathbf{t}_{\bar{1}\bar{1}1}$, namely the four body diagonals of the cell. For these directions (3) can be reduced to

$$a^2 + b^2 \pm 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \pm 2\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \pm 2\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \geq 0, \quad (9)$$

where the signs of the last three terms are the signs of 111 , $\bar{1}\bar{1}1$, $1\bar{1}\bar{1}$, or $11\bar{1}$. Relation (9) cannot be violated unless the three last terms on the left are simultaneously negative. This cannot occur unless all scalars are negative and all signs are positive. It can only be violated, then, for the $[111]$ body diagonal of an all-obtuse cell.

Conditions (1) are the conditions that the plane lattices of the cell faces are reduced. The condition that these are also the shortest translations in the three-dimensional lattice is (9). In order to state (9) in a form corresponding with (1), it should be written

$$-(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}) \leq \frac{1}{2} a^2 + \frac{1}{2} b^2. \quad (10)$$

Some examples of violations of (10)

It is evident that condition (10) can only be violated when the scalar products have rather large negative values, i.e., when the interaxial angles are quite obtuse. For example, suppose that $a = b = c$, and suppose further that β and γ have the maximum values consistent with (1), namely 120° . Then, if $\alpha = 90^\circ$, the values in (10) become

$$-(-\frac{1}{2} a^2 + 0 - \frac{1}{2} a^2) \leq \frac{1}{2} a^2 + \frac{1}{2} a^2,$$

so the cell is just at the border of violation of (10), and violation would occur if α exceeded 90° slightly.

As a second example, assume, as before, that $a = b = c$, but that $\alpha = \beta = \gamma$. The size of the interaxial angles at which violation begins to occur is given by substituting these values into (10):

$$\begin{aligned} -(a^2 \cos \alpha + a^2 \cos \alpha + a^2 \cos \alpha) &\leq \frac{1}{2} a^2 + \frac{1}{2} a^2 \\ 3a^2 \cos \alpha &\leq -a^2 \\ \cos \alpha &\leq -\frac{1}{3} \\ \alpha &\geq 109^\circ 28'. \end{aligned}$$

In these two examples, the sum of the interaxial angles is in the neighborhood of 330° , as against 270° for the neutral cell with all interaxial angles 90° . Thus the violation of (10) occurs for rather extreme cases of obtuse cells.

Modification of procedure of reduction by algorithm

When a cell has been reduced by the algorithm method, then, if the result is an all-obtuse cell, it should be ascertained whether or not (10) is violated. In terms of the scalar representation^{1,2}, the conditions of (10) can be expressed:

$$s_{11} + s_{22} + 2s_{12} + 2s_{23} + 2s_{31} \geq 0. \quad (11)$$

If this condition is violated, then the longest axis should be discarded in favor of the body diagonal t_{III} . The transformation involved is

<i>original cell</i>	<i>new cell</i>
a	a
b	b
c	$a + b + c$
$b \cdot c$	$b \cdot (a + b + c) = a \cdot b + b^2 + b \cdot c$
$c \cdot a$	$(a + b + c) \cdot a = a^2 + a \cdot b + a \cdot c$
$a \cdot b$	$a \cdot b$

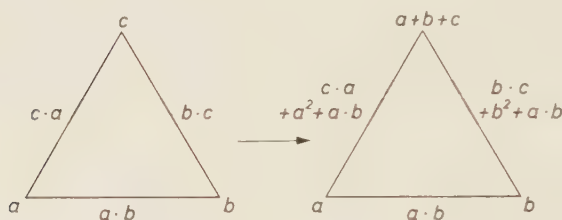


Fig. 1

This transformation is illustrated in Fig. 1 using the convention of the original paper. That the new cell is reduced should be checked again by the use of (11).

Acknowledgment

I am indebted to Mr. EUGENE S. MEIERAN for calling my attention to a case in which the algorithm reduction, as recommended earlier, did not lead to the reduced cell.

A crystallographic investigation and the twinning behaviour of tripotassium hydrogen disulphate, $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$

By G. S. PARRY and L. GLASSER

The Department of Chemical Engineering,
Imperial College of Science and Technology, London

With 3 figures

(Received July 4, 1959)

Auszug

$K_3H(SO_4)_2$ ist monoklin mit $a, b, c = 9,75, 7,50, 14,72 \text{ \AA}$ und $\beta = 103,5^\circ$. Die Kristalle treten meist verzwillingt auf, und es wurden in ihnen bis zu zwölf gegeneinander in Zwillingsstellung befindliche verschiedene Bereiche gefunden. Die Zwillingsgesetze sind Spiegelung an (311) und Drehung um [110]. Wenn die maximale Anzahl (12) verzwilligter Bereiche in den Kristallen vorhanden ist, entspricht deren Symmetrie der Punktgruppe $\bar{3}m \cdot D_{3d}$. Dementsprechend kann das monokline Translationsgitter bei anderer Achsenwahl nahezu als ein rhomboedrisches Translationsgitter beschrieben werden.

Die Raumgruppe ist Aa oder $A2/a$ mit vier $K_3H(SO_4)_2$ pro Zelle. Die Zelle ist pseudo- F -zentriert oder, bei anderer Orientierungswahl, pseudo- C -zentriert. Bei „rhomboedrischer“ Beschreibung des Gitters befinden sich zwei beziehungsweise eine Formeleinheit in der Zelle. Ein Versuch, auf Grund der Pseudosymmetrien die Struktur — wenn auch nur angenähert — aufzuklären, gelang nicht.

Abstract

$K_3H(SO_4)_2$ is found to be monoclinic with cell dimensions $a = 9.75, b = 7.50, c = 14.72 \text{ \AA}$, $\beta = 103.5^\circ$. The crystals usually occur as multiple twins with up to twelve components. Twinning occurs by reflexion in (311) and by 2-fold rotation about [110] and when the maximum number of components is present, the twinning operations conform to the point group $\bar{3}m$. This is consistent with the fact that to a considerable degree of accuracy, the monoclinic lattice can be described in terms of a rhombohedral lattice.

The space group is either Aa or $A2/a$ with four formula units per unit cell but this cell is found to be pseudo F -face centred which, on reorientation gives a pseudo- C -face centred cell. When the rhombohedral description of the space lattice is employed, the corresponding unit cells contain two and one formula unit respectively. An attempt to deduce a simplified structure based on a consideration of these various pseudo-symmetries was not successful and the real structure of this salt is obviously complex.

Introduction

It has been shown by the neutron diffraction investigation of BACON and CURRY (1956) that the hydrogen atoms in the crystal structure of $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are located at least statistically on centres of symmetry and that the resulting $\text{OH} \dots \text{O}$ hydrogen bond is short, the $\text{O} \dots \text{O}$ separation being $2.50 \pm .02$ Å. A preliminary crystallographic investigation of $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ has been undertaken to explore the possibility that this crystal also contains a short symmetrical hydrogen bridge.

A description of the morphology of crystalline $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ has been given by GROTH (1906) who refers to the crystals as monoclinic plates with (001) predominant and belonging to class $2/m$. The axial ratios quoted were $a:b:c::1.769:1:2.628$ with $\beta = 102^\circ 42'$. Reference was also made to the frequent occurrence of multiple twinning which led to crystals with an hexagonal profile that were actually interpenetrating triplets.

Preparation and analysis of crystals

The system $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ has been studied by STORTENBEKER (1902) who identified three stable acid sulphates in the ternary composition diagram. In the present investigation, each of these acid sulphates was prepared by reference to the phase diagram. Their appearance was found to agree with the descriptions given by STORTENBEKER and they were easily distinguishable under the polarising microscope. $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystallises from solutions containing from 1.15–2.07 mols H_2SO_4 / mol K_2SO_4 and an initial concentration of 1.21 mols H_2SO_4 / mol K_2SO_4 was used in two separate recrystallisations, from which crystals were selected for analysis and for microscopic and x-ray diffraction studies. The chemical composition of the crystals was confirmed by heating about 1 g of material in O_2 -free dry nitrogen until it reached constant weight and by titrating prepared solutions against 0.1N KOH. The mean results agreed well with those calculated from the formula $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and were K_2SO_4 : — observed 83.8%, calculated 84.2%; H: — observed 3.25%, calculated 3.25%.

The unit cell and space group

Apart from a few small single crystals, all the crystals prepared by the method described above were multiply twinned hexagonal plates. Crystals for x-ray diffraction studies were cut from those parts of twinned crystals that gave sharp extinction effects under a polarising

microscope. Oscillation and Weissenberg photographs with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$) confirmed that the crystal symmetry was monoclinic with cell dimensions $a = 9.75 \pm 0.2$, $b = 5.70 \pm 0.2$, $c = 14.72 \pm 0.3 \text{ \AA}$, $\beta = 103.5^\circ$. These cell dimensions give axial ratios $a:b:c::1.71:1:2.58$ in reasonable agreement with those reported by GROTH, indicating that the choice of c axis was the same as in the earlier work.

The density of single crystals determined by flotation was $2.58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ so that the observed number of formula units, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, per unit cell is 3.983. The calculated density based on four formula units per unit cell is $2.592 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Weissenberg photographs of the $h0l$, $h1l$, $hk0$, $0kl$, and $hk\bar{h}$ reflexions were taken with $\text{CuK}\alpha$ radiation and indicated that the $hk\bar{l}$ reflexions were present only for $(h-k)$ even, so that the lattice is A -face centred. In addition the $h0l$ reflexions were present only for h even indicating an a glide plane so that the space group is therefore either Aa or $A2/a$. Some indications of pseudo F -face centring were also observed. Thus, oscillation photographs taken about the zone $[101]$ showed that the odd layer lines for which $(h+l)$ is odd, contained only a few weak reflexions. Again, hkl reflexions for which h , k , and l were neither all even nor all odd, did not appear on the $hk\bar{h}$ zone and were either absent or very weak on the $h1l$ zone. On the other hand, the $hk0$ zone gave little indication of F centring and some relatively strong reflexions with mixed indices occurred when $(h-k)$ was large.

This pseudo F -face centring can be accounted for by assuming that there is a smaller pseudo C -face centred cell whose c axis corresponds to the present $[101]$, and which has the following cell dimensions: $a = 9.75$, $b = 5.70$, $c = 7.82 \text{ \AA}$, $\beta = 113.8^\circ$. The $hk\bar{h}$ reflexions of the true cell become the $h0l$ reflexions when reindexed on the basis of this pseudo cell and show no further absences beyond those required by C -face centring. Alternative space groups for this pseudo cell are therefore $C2$, Cm or $C2/m$.

Crystal morphology and twinning

Practically every crystal examined was found to be twinned and to have an hexagonal profile, although the number and orientation of the twin boundaries within the hexagon showed a remarkable diversity of pattern (see Fig. 1). The predominant form of all crystals was $\{001\}$ and the few single crystals discovered by systematic searching of the preparations showed six principal bounding faces, four belonging to

the form $\{111\}$ and two to the form $\{10\bar{1}\}$. A stereographic projection prepared on the basis of the observed cell dimensions (Fig. 2) shows that to the accuracy of drawing, $\{111\}$ and $\{10\bar{1}\}$ are geometrically related by $\bar{3}$ symmetry although the strong optical birefringence which was observed perpendicular to (001) precluded a structural $\bar{3}$ axis.

In thin crystals, the twin boundaries were straight lines but thicker crystals showed complex intergrowth leading to irregular twin boundaries. For this reason only thin crystals were used for optical

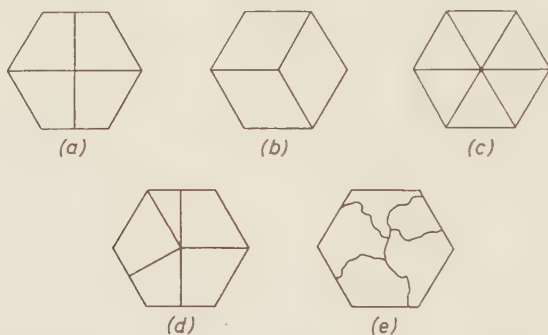


Fig. 1. Drawings of twinned $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)$ crystals showing relative orientations frequently observed. Some symmetrical arrangements are indicated in (a), (b) and (c) although (d) is more typical: (e) represents the irregular intergrowth which occurs in thicker crystals.

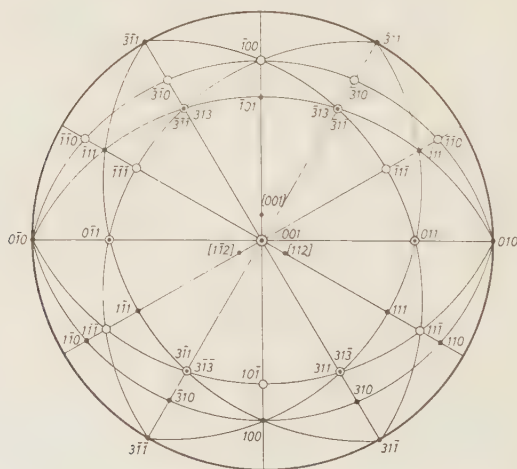


Fig. 2. Stereographic projection of a single crystal of $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ which clearly shows the geometrical pseudo-symmetry, $R\bar{3}m$.

studies. In each twinned crystal it was observed that one end of all the twin boundaries terminated within the hexagon either at a common point or else within a very small region near the centre. The other end of a twin boundary terminated in one of two ways (see Fig. 1):

a) perpendicular to an edge of the hexagon in which case the two twins were shown by Laue photographs to be related by mirror symmetry.

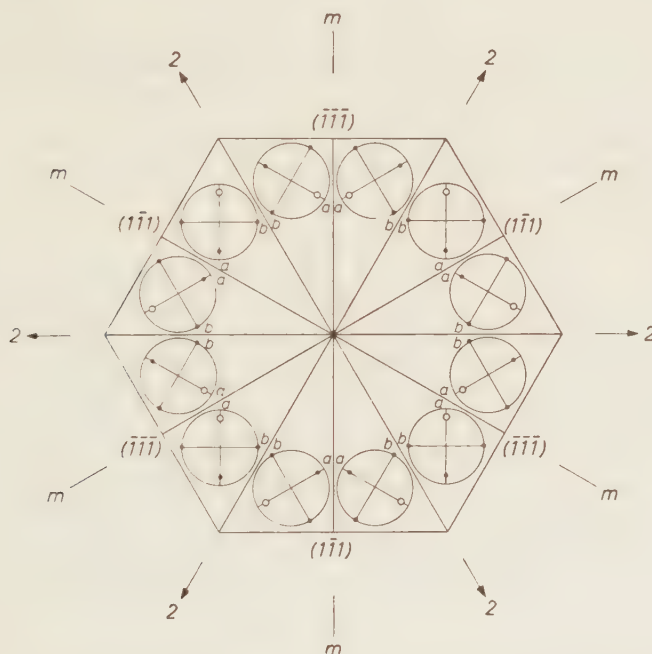


Fig. 3. Diagrammatic representation of one crystal which was composed of twelve components in three orientations related by the symmetry operations shown. The orientation of each component is indicated by a simplified stereographic projection which shows the form $\{100\}$ (within the primitive) and $\{010\}$ (on the primitive).

b) at the corner of the hexagon when the contact face was not perpendicular to (001) so that the twins must be related by rotation symmetry.

The key to these twinning operations was provided by observations on one crystal which was found to be composed of twelve component crystals in three different orientations as shown in Fig. 3. It can be seen that there are six mirror planes and six two-fold axes of twinning

so that the mimetic twin has simulated the point group $\bar{3}m$. The axial orientations in the individual crystals were determined from the optical extinction directions and relative refractive indices and are shown in Fig. 3 by means of simplified stereographic projections of the forms $\{100\}$ and $\{010\}$. Reference to the complete stereographic projection (Fig. 2) indicated that twinning of type (a) was by reflexion in $(31\bar{1})$ while twinning of type (b) was by rotation about $[110]$.

It is interesting to note that re-entrant angles were never observed in these twins despite the fact that $\langle 110 \rangle$ comprises two equivalent zones and $\{31\bar{1}\}$ two or four equivalent planes depending on the true space group. This means that of the various possible twinning options only those leading to a rhombohedral point symmetry are in fact selected. This point is discussed below.

Discussion

Because of the very frequent occurrence of mimetic twinning in crystals of $K_3H(SO_4)_2$ by which they simulate the rhombohedral point group symmetry $\bar{3}m$, it might be expected that the monoclinic space lattice described above could also be described in terms of a rhombohedral space lattice and this is found to be the case. The twinning operations act upon the monoclinic c axis (which is not parallel to the simulated 3-fold axis) to bring it into near coincidence with the zone $[112]$ whose length is almost exactly twice that of c . Thus the principal axes of the (geometrical) pseudo-rhombohedral cell are formed from the zones $[001]$, $[112]$ and $[1\bar{1}2]$ of the monoclinic cell and have the following dimensions:

Pseudo-rhombohedral lattice

Monoclinic lattice

A-face centred cell

$$\begin{array}{ll} \alpha & \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} [001] = 14.72 \text{ \AA} \\ \frac{1}{2}[112] = \frac{1}{2}[1\bar{1}2] = 14.66 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ \alpha & \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} [001] [112] = [001] [1\bar{1}2] = 22.6^\circ \\ [112] [1\bar{1}2] = 22.4^\circ \end{array} \right. \end{array}$$

Pseudo C-face centred cell

$$\begin{array}{ll} \alpha & \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} [001] = 7.82 \text{ \AA} \\ \frac{1}{2}[112] = \frac{1}{2}[1\bar{1}2] = 7.89 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ \alpha & \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} [001] [112] = [001] [1\bar{1}2] = 42.1^\circ \\ [112] [1\bar{1}2] = 42.3^\circ \end{array} \right. \end{array}$$

The first of these pseudo-rhombohedral unit cells contains two and the second, one formula unit $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

This establishes that strong geometrical pseudo-symmetry exists in the monoclinic lattice and raises the question as to whether structural pseudo-symmetry may also be present. It might at first be thought that the geometrical pseudo-symmetry together with the frequent twinning would establish that such structural pseudo-symmetry must be very pronounced. On the other hand, reference has already been made to the fact that twinning does not take place through all symmetry equivalent twinning operations but that only those twinning operations which would lead to a crystal of hexagonal profile are selected. One possible explanation of this effect is that twinning occurs shortly after nucleation due to the initial separation from solution of a thermodynamically unstable rhombohedral form which then changes to a number of monoclinic options based on a random selection of one of the rhombohedral axes to be the monoclinic c axis.

If this is correct then it might be expected that the rhombohedral form would become stable at higher temperatures. The effect of increasing temperature on $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and on the isomorphous $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ has been studied optically by GOSSNER (1903) who concluded that the ammonium salt became uniaxial at 140°C. Crystals of the potassium salt became turbid as the temperature was raised making optical observations difficult although at an unspecified temperature the field remained dark in the field of the polarising microscope. In the present case, a preliminary microscopic examination suggests that the crystal may transform to higher symmetry at about 200°C although no x-ray diffraction pictures have yet been taken to confirm this. The description of the transformation of the ammonium salt as given by GOSSNER suggests that the crystal becomes uniaxial by the progressive break-up of the crystal into further twins so that it may be that the high temperature form is merely a microscopic twin. Nevertheless, this would imply that the atomic movements necessary to transform the crystal into its twin are not large and so on the basis of this argument, the room temperature form of $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ might be expected to exhibit some features of a pseudo-rhombohedral structure.

Following this line of thought, an attempt was made to propose a structure for the smaller hypothetical unit cell of dimensions $a = 7.85\text{\AA}$, $\alpha = 42.2^\circ$. This cell, which is based on the monoclinic C' -faced centred pseudo-cell, contains one formula unit $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. It was assumed on the basis of the observed twinning pattern that the space group of this

hypothetical unit cell would be $R\bar{3}m$. All atoms must then be placed in special positions. The sulphur atom and two of the oxygen atoms must be in 2-fold positions, xxx and $xx\bar{x}$, while the remaining oxygen atoms must be in 6-fold positions xxz , etc. There are two possible arrangements for the potassium ion: — either in the 3-fold positions $\frac{1}{2}00$ etc. or divided between the 2-fold positions xxx , $xx\bar{x}$ and the origin 000 . Trials were made on both these alternatives but no parameters could be found which lead to reasonable interatomic separations or to a convincing oxygen coordination of the potassium ions.

This failure to obtain a simple pseudo-structure must mean that the problem has been excessively oversimplified in the arguments presented above, possibly with regard to the reality of the monoclinic pseudo-cell. More experimental evidence is required, particularly on the influence of elevated temperatures on these salts and it is hoped to continue the work along these lines. The original object of the investigation, namely to solve the structure of the potassium salt, would appear to be impracticable at present for the structure is obviously complex. It would probably even prove difficult to establish the true space group of $K_3H(SO_4)_2$, for with such a high degree of pseudo-symmetry, it is unlikely that statistical methods would provide a conclusive answer.

References

- G. E. BACON and N. A. CURRY (1956), A neutron-diffraction study of sodium sesquicarbonate. *Acta Crystallogr.* **9**, 82—85.
B. GOSSNER (1903), Untersuchung polymorpher Körper. *Z. Kristallogr.* **38**, 110—168, especially p. 158—167.
P. GROTH (1906—19), *Chemische Krystallographie*, Leipzig, Engelmann.
W. STORTENBEKER (1902), *Rec. Trav. Chim.* **21**, 399.

Magnetische Kernresonanz zur Beobachtung des Al, Si-Ordnungs-/Unordnungsgrades in einigen Feldspäten

Von E. BRUN, P. HARTMANN, H. H. STAUB

Physik-Institut der Universität Zürich

ST. HAFNER und F. LAVES

Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. August 1959)

Abstract

The nuclear magnetic resonance technique was used to study electric quadrupole interactions of Al^{27} and Na^{23} with the crystalline fields of some feldspars. In microcline and albite well resolved resonance lines due to Al^{27} and Na^{23} were found. In sanidine a smeared out spectrum was observed. Albite and microcline after being kept at a temperature around 1050°C for periods of weeks yielded magnetic resonance spectra which very closely resembled that of sanidine. The change of these spectra is interpreted as due to a transformation of an ordered Al/Si distribution to a disordered one in these two materials.

Auszug

Mit der Kerninduktionsmethode wurden magnetische Resonanzen von Al^{27} und Na^{23} in den Feldspäten: Albit, Mikroklin und Sanidin untersucht. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung der Al^{27} - und Na^{23} -Kerne mit dem kristall-elektrischen Feld führte zu gut aufgelösten Resonanzen in Albit und Mikroklin. Sanidin hingegen ergab ein vollständig ausgeschmiertes Spektrum. Nach langfristigen Erhitzen (ca. 1050°) des Albits und des Mikroklin lieferten diese Kristalle Spektren, die mit demjenigen des Sanidins sehr ähnlich sind. Die Veränderung dieser Kernresonanzspektren wird als Folge des Überganges einer geordneten Al/Si-Verteilung zu einer ungeordneten interpretiert.

1. Einleitung

Die von BLOCH (1946) und PURCELL (1946) entwickelten paramagnetischen Kernresonanzmethoden gestatten Wechselwirkungen von Atomkernen mit ihrer molekularen Umgebung, dem sog. „Gitter“, zu untersuchen. Anzahl, Form und Größe der beobachtbaren Resonanzlinien werden durch die am Ort der Atomkerne herrschenden

magnetischen und elektrischen Feldstärken bestimmt. In Flüssigkeiten z.B. werden die Linien durch Zugabe paramagnetischer Ionen, die rasch variable Magnetfelder erzeugen, verbreitert. Moleküle, die mehrere der zu beobachtenden Atomkerne enthalten, können eine Multiplettstruktur ergeben, sofern die lokalen statischen Magnetfelder von Lage zu Lage variieren. Resonanzlinien, die von Kernen mit einem elektrischen Quadrupolmoment, d.h. mit einer nicht-kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, herrühren, werden durch elektrische Felder beeinflusst. In nicht-kubischer Umgebung erfolgt eine Aufspaltung der Resonanzlinien infolge inhomogener elektrischer Felder. Diese sogenannte Quadrupolaufspaltung wurde im Jahre 1950 von POUND (1950) sowie DEHMELT und KRÜGER (1951) zum erstenmal beobachtet und theoretisch interpretiert. Verfeinerungen der Theorie der Quadrupolwechselwirkung in Kristallen wurden u.a. von VOLKOFF (1953) gegeben. Es ist heute möglich, die durch die elektrische Kopplung der Atomkerne mit einem kristallinen Feld erzeugten Spektren weitgehend theoretisch zu interpretieren. Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Abschnitte sollen einige wesentliche Ergebnisse kurz zusammengefaßt werden.

Ein Atomkern mit dem Spin $I\hbar$ und dem magnetischen Moment $\mu = \gamma I\hbar$, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist, besitzt in einem konstanten Magnetfeld \vec{H}_0 äquidistante Niveaus der Anzahl $2I + 1$ mit der Energie

$$E_m = -m\gamma\hbar H_0.$$

Dabei kann m die Werte $m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ annehmen.

Ein magnetisches Hochfrequenzfeld, das senkrecht zu \vec{H}_0 steht und dessen Kreisfrequenz die Resonanzbedingung $\omega_0 = m\gamma H_0$ erfüllt, kann Übergänge zwischen benachbarten Energiezuständen erzeugen. Besitzt der Atomkern ferner ein elektrisches Quadrupolmoment $Q = \frac{1}{e} \int \varrho_{I,I} (3z^2 - r^2) d\tau$, so werden bei Anwesenheit eines inhomogenen elektrischen Feldes \vec{E} die Energieniveaus verschoben. Fällt die z -Richtung eines raumfesten Koordinatensystems mit der Magnetfeldrichtung zusammen, so berechnen sich die Energien der durch die magnetische Quantenzahl m charakterisierten Niveaus in erster Näherung zu

$$E_m = -m\gamma\hbar H_0 + \frac{eQ}{2I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \cdot \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \right). \quad (1)$$

Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß $eQ \frac{\partial E_z}{\partial z}$ bedeutend kleiner als $\gamma \hbar H_0$ ist. Im konstanten Magnetfeld ergeben sich daraus $2I$ äquidistante Resonanzfrequenzen

$$\omega_m = \omega_0 - \frac{3}{4} \frac{eQ}{I(2I-1)} (2m-1) \cdot \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \quad (2)$$

die wesentlich von der Orientierung des inhomogenen elektrischen Feldes relativ zum Magnetfeld abhängen.

Zur Beobachtung der Kernresonanz ist ein System gleicher Atomkerne notwendig. Ein Kristall, der die betreffenden Kerne in elektrisch gleichwertigen Punktlagen enthält, wird auf Grund von Gl. (2) $2I$ -Resonanzlinien ergeben, wobei die Aufspaltung von der Stellung des Kristalls relativ zum Magnetfeld abhängt. Elektrisch gleichwertig sind Punktlagen, die identisch sind oder durch Inversion an einem Symmetriezentrum ineinander übergehen. Befinden sich mehrere der zu beobachtenden Kerne in einer Einheitszelle, so sind im allgemeinen die Punktlagen nicht elektrisch gleichwertig. Die Kerne teilen sich in Gruppen auf, welche durch die verschiedenen Feldgradienten $\frac{\partial E_x}{\partial x}$; $\frac{\partial E_y}{\partial y}$; ... der sogenannten elektrischen Umgebung beeinflußt werden. An Stelle von $2I$ Linien erscheinen dann $n \cdot 2I$ Linien (sofern diese aufgelöst werden können), wobei n eine ganze Zahl ist und die Anzahl der elektrisch nicht-gleichwertigen Punktlagen angibt.

Es ist somit verständlich, daß Atomkerne mit Quadrupolmomenten als Sonden gebraucht werden können, die Auskunft über die elektrischen Kristallfelder liefern. Sie können zur Lösung kristallographischer Probleme herangezogen werden. VOLKOFF, PETCH und SMELLIE (1952) und PETCH, CRANNA und VOLKOFF (1953) untersuchten in sehr detaillierten Arbeiten experimentell und theoretisch die magnetische Kernresonanz von Li^7 und Al^{27} in Spodumen-Einkristallen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, mit Hilfe einer eventuell beobachtbaren Quadrupolaufspaltung der Al^{27} -Linien in Feldspäten Auskünfte über die in dieser Mineralgruppe vermuteten Al/Si-Verteilungen zu erhalten.

2. Struktur der Feldspäte und die darin zu vermutenden Al/Si-Verteilungen

Die Feldspäte sind die in der Natur am häufigsten vorkommenden Mineralien. Meist kommen sie als Mischkristalle der folgenden Komponenten vor: KAlSi_3O_8 (K-Feldspat) — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Na-Feldspat)

= Alkalifeldspäte: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Na-Feldspat) – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Ca-Feldspat) = Plagioklase. Sie treten in den verschiedensten strukturellen Zuständen auf. Eine ausführliche Diskussion der Variationsmöglichkeiten dieser Zustände ist auf Grund strukturtheoretischer Überlegungen, zusammen mit Nomenklaturvorschlägen, in einer anderen Arbeit gegeben (LAVES, 1959). Wir beschränken uns hier auf eine kurze Beschreibung der beiden reinen Endglieder K-Feldspat und Na-Feldspat. (Das hier experimentell untersuchte K-Material enthielt jedoch etwa 10 bis 20 Mol-% $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.)

Nach W. H. TAYLOR (1933) liegt allen Feldspäten ein gemeinsames Bauprinzip zugrunde. Fassen wir die Al^{3-} - und Si^{4-} -Ionen als interne Gerüst-Ionen (G-Ionen) zusammen, so bilden die G- und die Sauerstoffionen einen dreidimensional unendlich ausgedehnten Bauzusammenhang der Zusammensetzung GO_2 , welcher relativ „offen“ ist, und in dessen Zwischenraum die großen K⁺- und Na⁺-Ionen gut Platz haben. In dem GO_2 -Gerüst sind die G-Ionen von vier O-Ionen umgeben, deren Mittelpunkte die Ecken eines Tetraeders bilden. Diese Tetraeder sind jedoch nicht „ideal“ kubisch, sondern leicht verzerrt. Jedes O-Ion gehört zu zwei Tetraedern.

Die topologische Verknüpfung des GO_2 -Gerüsts ist nun derart, daß als Symmetrie *höchstens* die monokline $C_{2h} = 2m$ möglich ist. Sie kann natürlich auch niedriger, also triklin sein. Wählt man zur Beschreibung der Atomanordnung eine C-zentrierte Elementarzelle, so sind die Gitterkonstanten etwa: $a, b, c: \alpha, \beta, \gamma = 8,1$ (Na-Feldspat) bis $8,5$ (K-Feldspat), $13,0, 7,2: 90^\circ, 116^\circ, 90^\circ$. (Bei triklinen Feldspäten werden für α und γ Abweichungen bis zu etwa 4° und 2° von 90° gefunden.) In dieser Zelle befinden sich 16 G-Ionen, d.h. 4 Al – 12 Si. Bei monokliner Symmetrie stehen diesen Ionen zwei 8-zählige Punktlagen zur Verfügung, welche hier kurz A und B genannt seien. Solange alle Punkte von A bzw. B die gleiche Wahrscheinlichkeit $W(A)$ bzw. $W(B)$ haben, von Al besetzt zu sein, ist monokline Symmetrie *möglich*. [Hierbei kann $W(A) = W(B)$ sein, braucht es aber nicht.] Monokline Symmetrie verlangt dann aber, daß mindestens eine der beiden Punktlagen A oder B sowohl Al- wie auch Si-Ionen in zufälliger, ungeordneter Verteilung enthalten muß. Lassen wir die Bedingung monokliner Symmetrie fallen, so spalten die zwei 8-zähligen Punktlagen A und B in vier 4-zählige A_1, A_2, B_1, B_2 auf. Es ist dann die Möglichkeit geordneter Verteilung gegeben, z.B. derart, daß die 12 Si in A_1, A_2, B_1 sitzen und die 4 Al in B_2 . Bei trikliner Symmetrie ist also eine „ideale Ordnung“ der Al in der Weise möglich, daß sie *eine*

Punktlage vollständig besetzen, d. h. daß jedes Al die gleiche Umgebung hat wie jedes andere Al.

Überlegungen vorstehender Art wurden von BARTH (1934) angestellt, um zu erklären, daß K-Feldspat in der Natur einerseits optisch monoklin (als Sanidin) und andererseits optisch triklin (als Mikroklin) vorkommt. Von LAVES (1950, 1951, 1952) wurde auf Grund röntgenographischer und anderer Untersuchungen Material beigebracht, welches die Richtigkeit der Barthschen Hypothese stützte. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Hypothese in erweiterter Form auch auf den Na-Feldspat und die Plagioklase (mit Ausnahme des relativ reinen $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Anorthit) anzuwenden sei, obwohl es sich hier nicht darum handelte, einen Modifikationswechsel monoklin \leftrightarrow triklin erklären zu müssen, sondern die von BOWEN und TUTTLE (1950) gefundene Tatsache, daß $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ in verschiedenen Zuständen vorliegen kann, von denen LAVES und CHAISSON (1950) zeigten, daß sie beide triklin Symmetrie hatten.

Wenn auch heute in der Literatur kaum mehr bezweifelt wird, daß die Al Si-Verteilung im GO_2 -Gerüst aller Feldspäte (mit Ausnahme des $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, vgl. z. B. GOLDSMITH und LAVES 1955) von entscheidendem Einfluß auf die Phasenbeziehungen und Eigenschaften der Feldspäte sind, so fehlte doch noch bis heute, trotz weiterer Bemühungen um dieses Problem [siehe GOLDSMITH und LAVES (1954); BAILEY und TAYLOR (1955); LAVES und HAFNER (1956); HAFNER und LAVES (1957); FERGUSON, TRAILL und TAYLOR (1958)] ein *beweisendes* Experiment. Wir glauben, daß dieses nunmehr durch die folgend beschriebenen Untersuchungen erbracht worden ist: Mikroklin und Albit erwies sich als weitgehend geordnet, Sanidin und lange (6 Wochen bei 1050°C) erhitzter Albit als weitgehend ungeordnet.

3. Über das hier untersuchte Material

Das für die Messungen verwendete Albit-Material wurde einer Stufe von Amelia Court House, Virginia, USA entnommen. Die Stufe war nach dem Albitgesetz derart grob verzwillingt, daß daraus Einkristalle geschnitten werden konnten, die in Richtung der b^* -Achse bis zu 10 mm, in den Richtungen senkrecht dazu einige Zentimeter lang waren. Die aus Präzessions-Einkristallaufnahmen bestimmten Gitterwinkel zeigten die für Albit (Tief) üblichen Werte $\alpha^* = 86^\circ 20$ bis $25'$ und $\gamma^* = 90^\circ 25$ bis $30'$.

Der 7 Tage bei 1030°C ($\pm 20^\circ$) und anschließend 43 Tage bei 1060° erhitzte Kristall wies die für Albit (hoch) bzw. Analbit typischen

Winkel $\alpha^* = 85^\circ 55'$ bis $86^\circ 00'$ und $\gamma^* = 88^\circ 00'$ bis $05'$ auf. Dabei blieb das Material ein Einkristall. Die mikroklinartige Verzwillingung nach Albit- und Periklingesetz war noch nicht eingetreten, d.h. der Kristall hatte den bei 1060° möglichen Unordnungsgrad zwar weitgehend, aber noch nicht völlig erreicht.

Der für die Messung gewählte *Mikroclin* stammte von Crystal Peak, Colorado, USA, und zeigte eine hohe, nahezu dem „Mikroclin maximal“ entsprechende Abweichung von monokliner Symmetrie ($\alpha^* = 90^\circ 25'$ und $\gamma^* = 92^\circ 15'$ bis $20'$). Die in Form von etwa 0.1 bis 0.5 mm breiten Lamellen vorhandene (durch Entmischung gebildete) Albitphase betrug etwa 10 bis 20% des Volumens. Das Material zeigte eine ausgesprochen grobe, aber sehr gleichmäßige und ausgeglichene polysynthetische Verzwillingung nach Albit- und Periklingesetz mit Einkristall-Domänen in der Größe von etwa 0,1 mm.

Nach dem Erhitzen von 17 Tagen bei $1050^\circ\text{C} (\pm 20^\circ)$ war das Material zu etwa 90% in Sanidin übergegangen [monoklin mit $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ 00'$; Achsenebene parallel (010); $2V$ etwa 44 bis 48°]. Unter dem Mikroskop konnten noch etwa 10% „Mikroclin-Relikte“ beobachtet werden, deren Auslöschung auf (001) maximal etwa 8° war, d.h. auch diese Partien waren bereits weitgehend ungeordnet geworden. Die ursprünglichen Albitlamellen waren zwar durch Na/K-Diffusion größtenteils, aber noch nicht restlos verschwunden. Die Röntgen-Pulveraufnahme war bereits homogen „monoklin“ und ließ keine Aufspaltung des (131)-Reflexes mehr erkennen.

Der *Sanidin*-Einkristall wurde aus einem nahezu wasserklaren Auswürfling vom Laachersee, Eifel, geschnitten. Er enthielt neben K etwa 11 Atom-% Na sowie 3% Ba und Sr. Der Sanidin war monoklin [$2V$ parallel (010) = 23 bis 25°]. — Wir danken Professor FRECHEN, Bonn, für die Überlassung dieses wertvollen Sanidins.

Alle Proben waren durch Schleifen in eine zylindrische Form gebracht mit Durchmesser von etwa 7 bis 10 mm und Längen von etwa 10 bis 15 mm.

4. Apparatur und experimentelle Resultate

In den von uns untersuchten Feldspäten Albit, Mikroclin und Sanidin wurden gleichzeitig die magnetischen Kernresonanzen von Al^{27} und Na^{23} mit einem Kerninduktionsspektrometer (OESER, 1957) hoher Empfindlichkeit beobachtet. Al^{27} hat den Spin $5/2$; das magnetische Moment in Einheiten des Kernmagnetons ist $\mu = +3,6385 \mu_K$

und das elektrische Quadrupolmoment beträgt $Q \cong 0,15 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$. Für Na^{23} lauten die Daten: $I = 3/2$, $\mu = +2,2161 \mu_K$ und $Q \cong 0,1 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$. Beobachtet wurden differenzierte „u-mode“-Signale. Die konstante Frequenz ν_0 des angelegten Wechselfeldes betrug ca. $9 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$. Zur Beobachtung der Signale wurde das Magnetfeld H_0 langsam variiert. Infolge der langen Relaxationszeiten T_1 konnten die Bedingungen für einen langsamen Durchgang nicht erfüllt werden. Modulationseffekte ergaben Signale, die den undifferenzierten Absorptionssignalen ähnlich sind.

In Abb. 1 sind drei typische Kernresonanzspektren eines Albit-Einkristalls wiedergegeben. Die relative Lage des Kristalls zum Magnetfeld H_0 war in den drei Fällen die gleiche. Kurve *a* in Abb. 1 zeigt das gut aufgelöste Spektrum des Albit in Tieftemperaturmodifikation. Deutlich sind die fünf Linien des Al^{27} und die drei (schraffierten) Linien des Na^{23} sichtbar. Wurde die Lage des Kristalls in bezug auf H_0 geändert, so ergaben sich zwar andere Aufspaltungsbilder, doch traten nie mehr als 5 Al- und 3 Na-Linien in Erscheinung. Abb. 2 zeigt das für die Quadrupolaufspaltung charakteristische Bild der Lage der Resonanzlinien für Al^{27} bei Drehung des Kristalls um eine zu H_0 senkrechte Achse. Die Lage der Zentrallinie, die dem Übergang $m = +1/2 \leftrightarrow m = -1/2$ entspricht und nach Gl. (2) sich nicht ändern sollte, zeigt ebenfalls eine schwache Winkelabhängigkeit. Diese rührt von Störungen 2. Ordnung (VOLKHOFF, 1953)

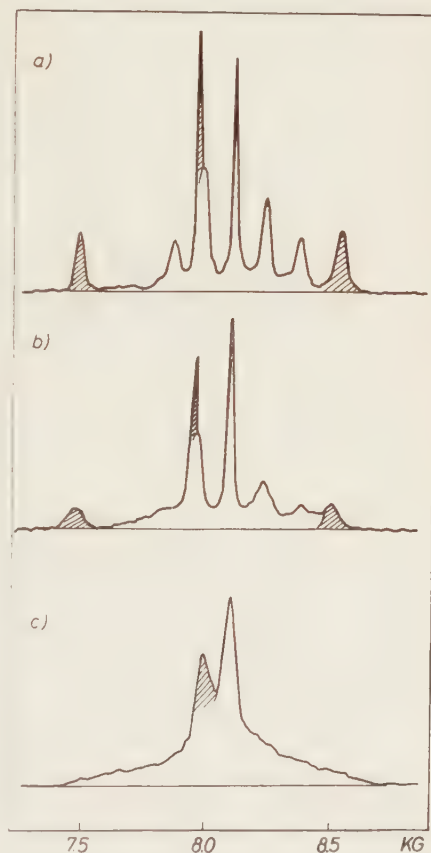


Abb. 1. Magnetische Kernresonanzsignale von Al^{27} und Na^{23} (schraffierte Linien) in Albit. Kurve *a*: Spektrum des unerhitzten Albits; Kurve *b*: Spektrum nach einer Heizperiode (1030°C) von 7 Tagen; Kurve *c*: Spektrum nach einer weiteren Heizperiode (1060°C) von 43 Tagen

her. Ein analoges Verhalten der Na-Resonanzlinien wurde ebenfalls festgestellt. Aus der experimentellen Beobachtung von 5 Al- und 3 Na-Linien (und nicht mehr) in der Tieftemperaturmodifikation des Albits muß geschlossen werden, daß sowohl alle Al-Kerne als auch alle Na-Kerne in jeweils gleichwertiger elektrischer Umgebung angeordnet sind. Durch Erhitzen des Albitkristalls über längere Zeit konnte das oben diskutierte Spektrum grundlegend verändert werden. Die Kurven *b*

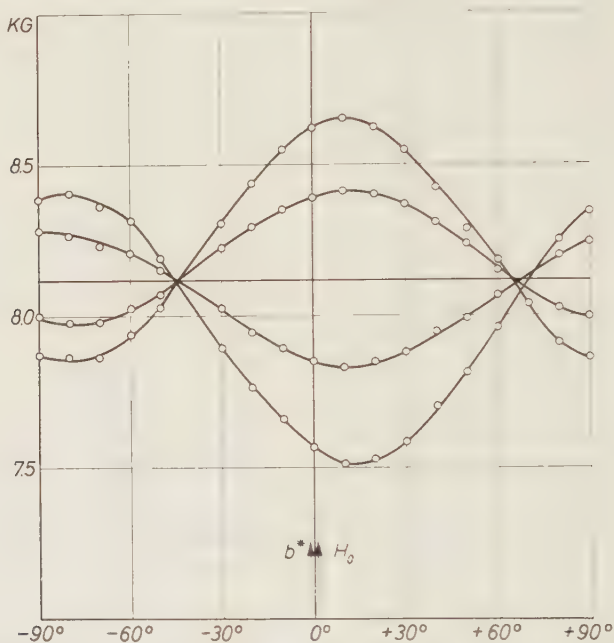


Abb. 2. Winkelabhängigkeit der Al^{27} -Resonanzen bei Rotation des unerhitzten Albits um eine Achse senkrecht zur b^* -Achse und zur Magnetfeldrichtung. Die nicht-eingezeichneten Zentrallinien zeigen ebenfalls eine schwache Winkelabhängigkeit, die durch Effekte 2. Ordnung bewirkt werden

und *c* in Abb. 1 zeigen das Al-Na-Spektrum nach einer Heizperiode (1030°C) von 2 Tagen bzw. 6 Wochen: die ursprünglich gut aufgelösten Resonanzlinien verschwinden allmählich, das Spektrum wird ausgeschmiert. Eine starke symmetrische Verbreiterung der Linien, infolge eventueller Änderung der Relaxationszeiten durch den Heizprozeß, muß ausgeschlossen werden, denn die Winkelabhängigkeit der Lage der Zentrallinien im langfristig erhitzten Kristall ist bei einer Rotation um eine Achse senkrecht zu H_0 nicht mehr beobachtbar. Eine mögliche Verbreiterung der Linien ist dem Umstand zuzuschrei-

ben, daß der Kristall beim Erhitzen in einige Bruchstücke zerfiel, die anschließend zusammengesetzt wurden. Ein kurzzeitig erhitzter und wieder zusammengesetzter Kristall zeigte zwar eine schwache Verbreiterung der Linien, doch reicht diese keineswegs aus, um die vollkommene Ausschmierung des Spektrums in Kurve *c* der Abb. 1 zu erklären. Aus dem Spektrum der Kurve *c* ziehen wir den Schluß, daß in der Hochtemperaturmodifikation des Albit viele Gruppen von Al- und Na-Kernen vorliegen, deren elektrische Umgebungen verschieden sind.

Abb. 3 zeigt typische Al-Spektren eines Mikroklin. Im Gegensatz zum Albit findet man im natürlichen Mikroklin nicht fünf, sondern zehn Aluminiumresonanzen, die in zwei Gruppen von je fünf Linien zusammengefaßt werden können. Bei einer Rotation des Mikroklin um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld H_0 zeigen die beiden Gruppen wiederum die für die Quadrupolaufspaltung charakteristische Winkelabhängigkeit (Abb. 4). Bemerkenswerterweise ist das Aufspaltungsbild der beiden Gruppen spiegelsymmetrisch in bezug auf diejenige Lage des Kristalls, bei der die b^* -Achse mit der Magnetfeldrichtung koinzidiert. Wir schließen daraus, daß die Al-Kerne, die dieses Spektrum erzeugten, dem Betrage, nicht aber der räumlichen Orientierung nach, eine gleichwertige elektrische Umgebung besitzen. Aus Abb. 4 entnehmen wir die folgende Information: die Umgebungen der beiden Al-Gruppen sind so korreliert, daß sie durch

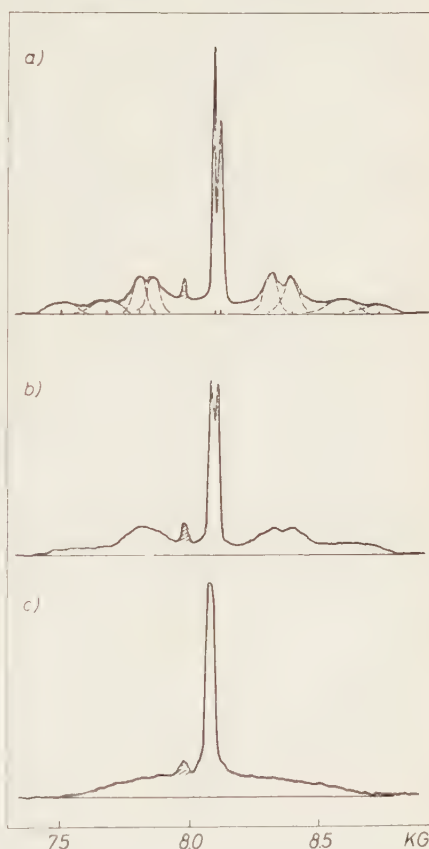


Abb. 3. Magnetische Kernresonanzsignale von Al^{27} und Na^{23} (schraffierte Linie) in Mikroklin. Kurve *a*: Spektrum des unerhitzten Mikroklin. Kurve *b*: Spektrum nach einer Heizperiode (ca. 1050°C) von 1 Tag. Kurve *c*: Spektrum nach einer weiteren Heizperiode (1050°C) von 17 Tagen

Spiegelung an einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld ineinander überführt werden können. Diese Beobachtung erklärt sich auf natürliche Weise aus der Verzwillingung des Mikroklin. Die nach dem Albit-Gesetz

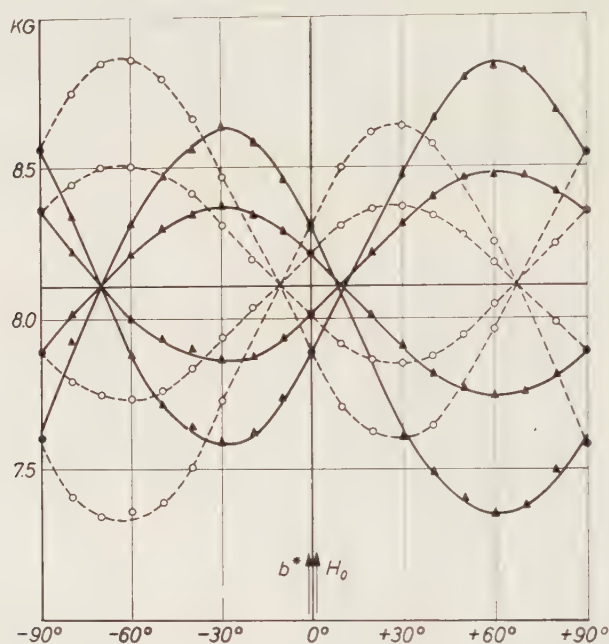


Abb. 4. Winkelabhängigkeit der Al^{27} -Resonanzen bei Rotation des unerhitzten Mikroklin um eine Achse senkrecht zur b^* -Achse und zur Magnetfeldrichtung. Die Lagen der Zentrallinien wurden nicht eingezeichnet. Diese zeigen schwache Verschiebungen durch Effekte 2. Ordnung

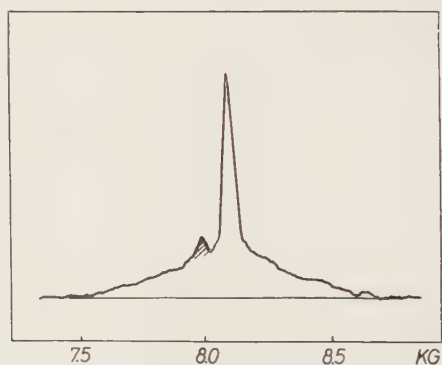


Abb. 5. Magnetisches Kernresonanzspektrum von Al^{27} und Na^{23} (schraffierte Linie) eines Sanidins

verzwillingten Domänen haben (010) als Zwillingsene, welche also Spiegeebene ist und senkrecht zu b^* steht. Für die nach dem Periklin-Gesetz verzwillingten Domänen wirkt die zu b^* (bezogen auf die makroskopisch monoklin erscheinende morphologische Einheit) senkrecht stehende Ebene ebenfalls als Spiegeebene, ist aber eine irrationale Ebene, welche in einem Mikroklin-Einkristall mit (010) einen Winkel von etwa 3° bildet. Für eine polysynthetisch nach dem Albit- und dem Periklin-Gesetz in „Mikroklin-Art“ verzwillingte morphologische Einheit verhält sich also die senkrecht zu b^* liegende Ebene wie eine Spiegeebene. Wir schreiben deshalb die Verdoppelung der Al-Linien der Verzwillingung zu. Innerhalb einer Domäne (und damit auch innerhalb einer Einheitszelle) liegen aber die Al-Kerne genau wie beim Albit in einer gleichwertigen elektrischen Umgebung. Langfristiges Erhitzen auf ca. 1050°C führt auch beim Mikroklin zu einer Ausschmierung des ursprünglich aufgelösten Liniensystems, wie aus Abb. 3, Kurve b und c , ersichtlich ist. Die Heizperiode betrug 1 Tag bzw. 17 Tage. Wir schließen in gleicher Weise wie beim Albit, daß die Hochtemperaturmodifikation des Mikroklin viele Gruppen von Al-Kernen enthält, deren elektrische Umgebungen verschieden sind.

In Abb. 5 ist schließlich noch das Spektrum eines Sanidins wiedergegeben. Es zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit demjenigen des langfristig erhitzten Mikroklin und Albits. Das Spektrum muß wiederum als Überlagerung verschiedener Systeme von Quadrupollinien aufgefaßt werden, die von den Al-Na-Kernen in nichtgleichwertigen elektrischen Umgebungen herrühren.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Literatur

- S. W. BAILEY and W. H. TAYLOR (1955), The structure of a triclinic potassium feldspar. *Acta Crystallogr.* **8**, 621–632.
T. F. W. BARTH (1934), Polymorphic phenomena and crystal structure. *Amer. J. Sci.* **27**, 273–286.
F. BLOCH, W. W. HANSEN and M. PACKARD (1946), The nuclear induction experiment. *Physic. Rev.* **70**, 474–485.
N. L. BOWEN and O. F. TUTTLE (1950), The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$. *J. Geology* **58**, 484–511.
H. G. DEHMELT und H. KRÜGER (1951), Quadrupol-Resonanzfrequenzen von Cl- und Br-Kernen in kristallinem Dichloräthylen und Methylbromid. *Z. Physik* **129**, 401–415.
R. B. FERGUSON, R. J. TRAILL and W. H. TAYLOR (1958), The crystal structure of low-temperature and high-temperature albites. *Acta Crystallogr.* **11**, 331–348.

- J. R. GOLDSMITH and F. LAVES (1954), Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. *Geochim. cosmochim. Acta* **6**, 100–118.
- J. R. GOLDSMITH and F. LAVES (1955), Cation order in anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) as revealed by Ga and Ge substitutions. *Z. Kristallogr.* **106**, 213–226.
- F. LAVES (1950), The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars. *J. Geology* **58**, 548–571.
- F. LAVES and U. CHAISSON (1950), An x-ray investigation of the high–low albite relations. *J. Geology* **58**, 584–592.
- F. LAVES (1951), Artificial preparation of microcline. *J. Geology* **59**, 511–512.
- F. LAVES (1952), (a) Phase relations of the alkali feldspars, *J. Geology* **60**, 436–450 und 549–574. (b) Mechanische Zwillingsbildung in Feldspäten in Abhängigkeit der Si/Al-Verteilung innerhalb des $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Gerüsts. *Naturwiss.* **39**, 546–547.
- F. LAVES und ST. HAFNER (1956), Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption I, (Al, Si)-Verteilung in Feldspäten. *Z. Kristallogr.* **108**, 52–63.
- ST. HAFNER und F. LAVES (1957), Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption II, Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. *Z. Kristallogr.* **109**, 204–225.
- F. LAVES (1960), Al/Si-Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte. *Z. Kristallogr.* **113**, 265–296.
- J. OESER (1957), Die magnetischen Momente von Zr^{91} ; Kr^{83} , Xe^{129} und Xe^{131} ; Dissertation, Universität Zürich.
- H. E. PETCH, N. G. CRANNA and G. M. VOLKOFF (1953), Second order nuclear quadrupole effects in single crystals. (Experimental results for spodumene.) *Can. J. Physics* **31**, 837–858.
- R. V. POUND (1950), Nuclear electric quadrupole interactions in crystals. *Physic. Rev.* **79**, 685–702.
- E. M. PURCELL, H. C. TORREY and R. V. POUND (1946), Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physic. Rev.* **69**, 37–38.
- W. H. TAYLOR (1933), The structure of sanidine and other feldspars. *Z. Kristallogr.* **85**, 425–442.
- G. M. VOLKOFF, H. E. PETCH and D. W. L. SMELLIE (1952), Nuclear electric quadrupole interaction in single crystals. *Can. J. Physics* **30**, 270–289.
- G. M. VOLKOFF (1953), Second order nuclear quadrupole effects in single crystals. *Can. J. Physics* **31**, 820–836.

A new universal-type microscope

By D. JEROME FISHER

Department of Geology, The University of Chicago, Chicago, Illinois

With 8 figures

(Received June 25, 1959)

Auszug

Ein Leitz-Mikroskop SY wird horizontal auf einer Bodenplatte montiert und mit einer Vorrichtung zur Aufnahme eines Goniometerkopfes mit vertikaler Achse versehen. Das Instrument gestattet eine genaue Bestimmung der drei Hauptdoppelbrechungen, dient zur Achsenwinkelmessung und als einkreisiges Goniometer. Nicht zu hohe Brechungsindizes können an Kristallen mit mindestens einer natürlichen oder angeschliffenen ebenen Fläche auch nach der Methode der Totalreflexion bestimmt werden. Ein besonderer Vorzug des Instruments besteht darin, daß der Kristall, einmal auf dem Goniometerkopf justiert, sowohl optisch wie mit Röntgenstrahlen untersucht werden kann. So läßt sich u. a. die Lage der Indikatrix gegenüber den kristallographischen Achsen sehr genau festlegen.

Abstract

By using a standard synchronous-polar microscope with its tube mounted horizontally, it is possible to suspend a crystal so that it extends vertically down into an immersion oil. Since the crystal is fastened on a standard goniometer head, one may first orient it optically (assuming it to be non-opaque) on the new instrument and then proceed with the x-ray study, or *vice versa*. Working with an anhedron lacking cleavage it is thus possible to get highly accurate values for the indicatrix orientation in relation to the reciprocal axes, and since there is no remounting of the crystal, errors are easily avoided. The new instrument makes a highly accurate determination of the three principal birefringences a simple matter; it also serves as a superior axial-angle apparatus, as well as an accurate single-circle reflection goniometer. If the crystal has a suitable face (either natural or artificial) and its index of refraction is not too high, the instrument also serves as a refractometer of the total reflectometer type. The chief value of the instrument lies in the fact that so many accurate optical measurements may be made with it on a single crystal mounted on the same goniometer head that is used in x-ray work.

Introduction

Some years back (FISHER, 1952) the need was felt for a polarizing microscope which could be used for studying the optical characteristics of a single crystal mounted on a standard interchangeable goniometer head. With this apparatus one could determine the optical properties of the same crystal used for taking x-ray pictures, without remounting. In addition one would not be dependent on a cleavage or crystal face for orientation, as is the case in ordinary universal stage work. The result is the *Umirg* (*U*niversal *M*icroscope *R*efractometer *G*oniometer); it is also an axial-angle apparatus.

The following limitations seemed obvious if such an instrument were to be constructed. The crystal would have to be mounted at the bottom end of a goniometer head whose rotation axis was vertical, if the crystal were to be embedded in an immersion oil of suitable refractive index: thus the microscope tube would be horizontal. The crystal could not be rotated on the stage of the polarizing microscope in the customary fashion: thus the instrument should have synchronously-rotating polars ("nicols"). The size of the goniometer head is too great to permit the crystal to lie close to the strongly converging lens at the top of the microscope substage, thus either the stage would have to be removed or else the converger should be remounted above the stage: in building a new instrument from scratch there might be no ordinary microscope stage, but in modifying an existing instrument the converger would be remounted.

The Umirg is used to determine the optical orientation of an anhedron, as well as a euhedron. The indices of refraction may be measured by the immersion method, but the instrument is particularly suited to the accurate determination of the partial principal birefringences $B_\gamma (= \beta - \alpha)$ and $B_\alpha (= \gamma - \beta)$; or of one of these values as well as the true birefringence $B_\beta (= \gamma - \alpha)$. Used as a refractometer of the total-reflectometer type, the Umirg yields accurate values of the indices of a crystal (with one or more natural or artificial faces) from the index of a known immersion liquid: or conversely the index of an embedding oil (no matter how high its value) may be determined from a known index of a crystal (or a glass plate). The instrument also serves as an axial angle apparatus, and as a one-circle reflection goniometer.

Description of the apparatus

The Umirg (Fig. 1) consists of a triangular aluminum base plate fitted with levelling screws from which extend upwards two vertical

columns to hold the microscope; the main support rod (m) has attached to its upper end a fitting (F) which replaces the base of the regular stand of the microscope (an old Leitz SY); the auxilliary support rod (a) is topped with a piece which is screwed to the arm of the stand. The microscope is thus suspended with its tube horizontal, and what was the north-south crosshair now slopes down to the left (as viewed from the ocular) at about 45° .

Except for the vernier reading lenses and lights attached to the microscope, the only changes in this instrument are as follows. The ring plate has been removed from the stage and replaced by a fixed brass plate (P of Fig. 2) which accepts a dovetail slider coming in from the left. Since normally on this instrument the focusing ocular (with its crosshairs) rotates with the polars, a friction ring was placed at the "upper" end of the tube, so that the ocular remains fixed, with its vertical crosshair parallel the dial axis (the rotation axis of the goniometer head).

The base plate is also fitted with an aluminum block (A of Fig. 2) which serves to support a lamp (L) with collimator and Websky slit, that converts the instrument into a one-circle goniometer (Fig. 3), when the Bertrand lens is inserted. Also attached to the base plate is the brass block (B of Fig. 1) which carries above its right end a vertical rod (R) that supports the goniometer head assembly, and screwed to its left end the brass upright (U) which carries the cell with embedding oil. This cell may be adjusted by two rack-and-pinion motions (v and h of Fig. 1) allowing for vertical and horizontal (normal to the microscope axis) movements.

The vertical rod (R) supporting the goniometer head assembly may be adjusted about its axis by means of tangent screws; these appear at s in Fig. 1 at the top of the right end of the brass block (B). At the top of this rod there is a horizontal arm (H of Figs. 1 and 2) which extends left under the arm of the microscope stand; this is fitted with a dovetail and horizontal translation screw (T of Fig. 1) that permits movement of the whole goniometer head assembly along a horizontal axis at right angles to the microscope axis; this is referred to as the *transverse movement* (of the goniometer head). The left part of the dovetail of this arm has a vertical component (V) to which the goniometer head assembly (G of Fig. 2) is held by a thumb screw (S of Figs. 1 and 2) and a couple of pins. The goniometer head assembly consists of a divided circle (D) known as the dial, with vernier graduated to minutes; values are easily read on looking through the lens and

roof prism, since a small lamp is provided. The dial rotates on a vertical axis, the dial axis (or goniometer head axis), which has clamp (*c*) and tangent (*t*) screws. The goniometer head may be raised

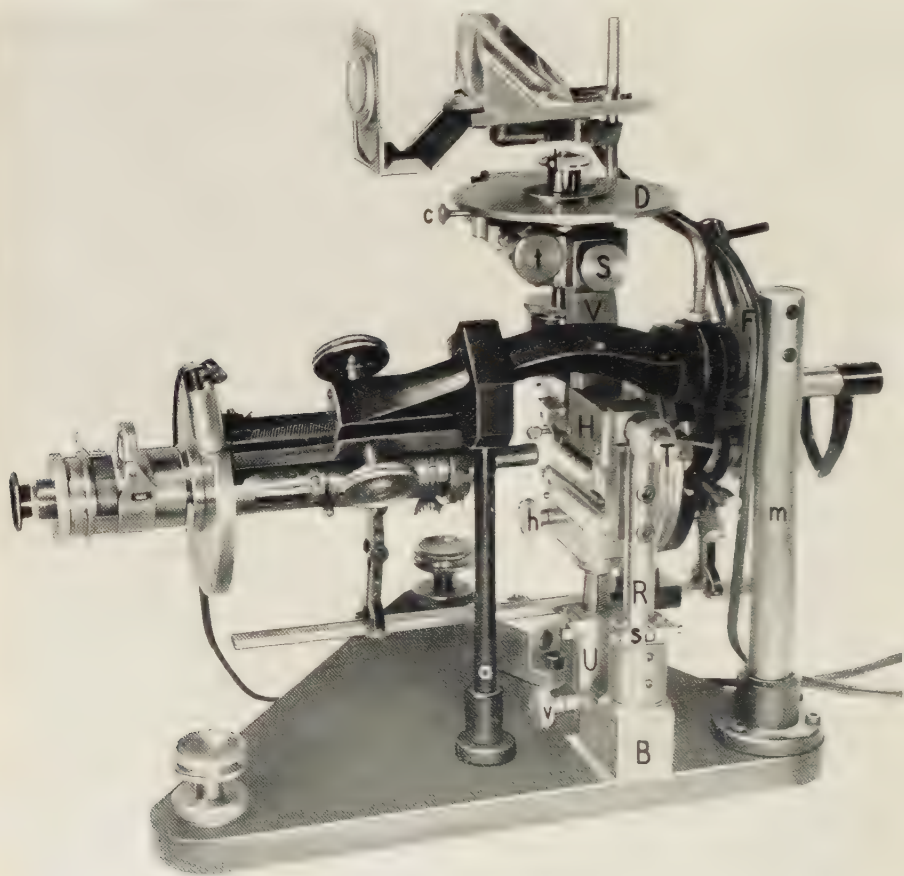


Fig. 1. The Umurg viewed from its right side

- | | |
|--|--|
| <i>a</i> — auxilliary support rod | <i>D</i> — dial circle |
| <i>c</i> — clamp screw of dial | <i>F</i> — fitting replacing base of microscope |
| <i>d</i> — dial axis translating screw | <i>H</i> — horizontal arm supporting head |
| <i>h</i> — horizontal motion of <i>n</i> -oil cell | <i>R</i> — rod (vertical) supporting head |
| <i>m</i> — main support rod | <i>S</i> — screw holding head to arm |
| <i>s</i> — screw (tangent) controlling vertical rod | <i>T</i> — translation screw of arm |
| <i>t</i> — tangent screw of dial | <i>U</i> — upright (brass) carrying <i>n</i> -oil cell |
| <i>v</i> — vertical motion of <i>n</i> -oil cell | <i>V</i> — vertical component of arm |
| <i>B</i> — brass block supporting both cell and goniometer head assembly | |

or lowered (vertically along the dial axis) by means of the translating screw (*d* of Fig. 1).

Accessories used with the Umirg include the following. A slider which holds the converger in a focusable and centerable mount (*C* in Fig. 2; or see Fig. 5*e*), so that it can be adjusted close to the crystal for axial-angle work. A plane-sided multiple cell for embedding

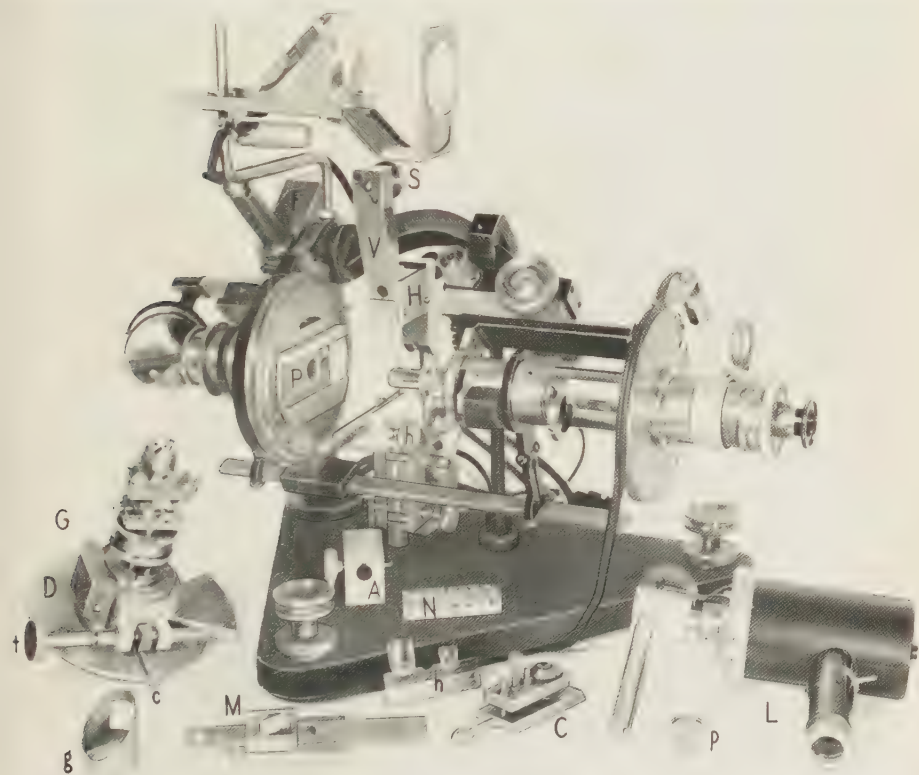


Fig. 2. The dis-assembled Umirg seen from its left side

- | | |
|--|---|
| <i>c</i> — clamp screw of dial | <i>F</i> — fitting replacing base of microscope |
| <i>g</i> — Gauss mirror | <i>G</i> — goniometer head assembly |
| <i>h</i> — horizontal motion of <i>n</i> -oil cell | <i>H</i> — horizontal arm supporting head |
| <i>n</i> — <i>n</i> -oil hemicylindrical cell | <i>L</i> — lamp for goniometer |
| <i>p</i> — plate ($\lambda/4$) in mount | <i>M</i> — mirror on slider (refractometer) |
| <i>t</i> — tangent screw of dial | <i>N</i> — <i>n</i> -oil multiple (plane) cell |
| <i>A</i> — aluminum block for goniometer lamp | <i>P</i> — plate replacing ring plate of stage |
| <i>C</i> — converger slider | <i>S</i> — screw holding head to arm |
| <i>D</i> — dial circle | <i>V</i> — vertical component of arm |

the crystal in an n oil (N in Fig. 2; or see Fig. 5c); this is used in axial angle work, as well as when matching a crystal index of refraction against the index of the immersion oil. A hemi-cylindrical cell (n in Fig. 2; or see Fig. 5d), for an n oil when the instrument is being used as a total reflectometer; a first-surface mirror mounted on a dovetail

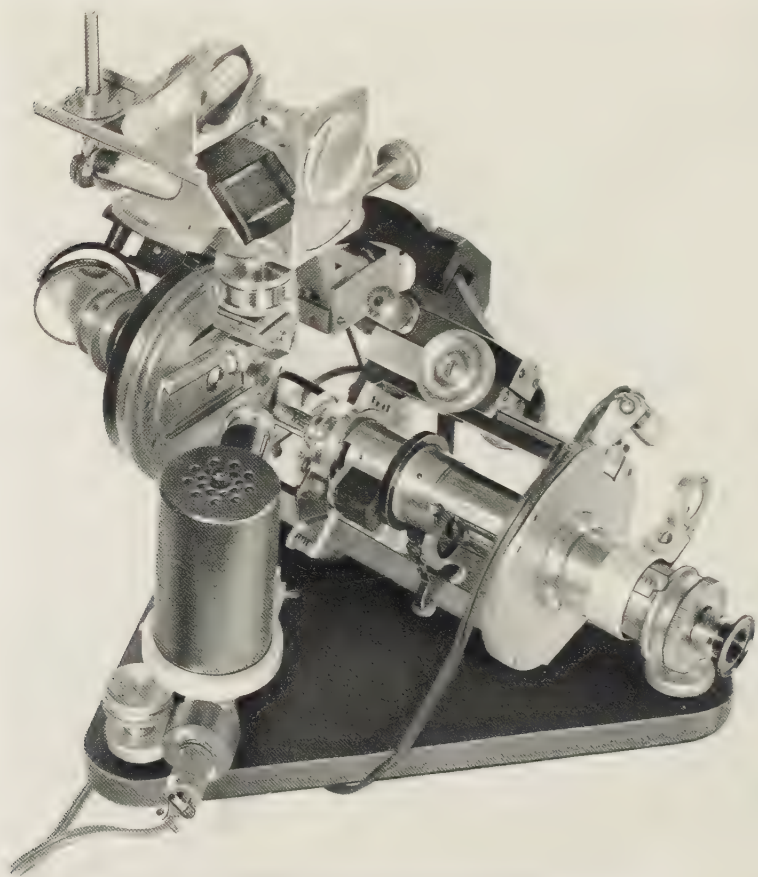


Fig. 3. The Umrig as a one-circle reflection goniometer

slide (M of Fig. 2; or see Fig. 5a) which in turn is on a dovetail that can replace the converger mount, to be used in conjunction with the hemi-cylindrical cell. A Gauss mirror (g in Fig. 2; or see Fig. 5f) to fit on the eyelens, and a $\lambda/4$ mica plate in a mount (p in Fig. 2; or see Fig. 5b) to go on the objective are to be used in adjusting the Umrig, but they could also serve to permit illumination for reflection gonio-

metry by the method of autocollimation similar to that of Fedorow. An ordinary microscope lamp (with both daylight and heat-absorbing filters) is placed to the left of the microscope substage mirror, Fig. 2. When this mirror is raised out of the path of the microscope axis, light is supplied from a monochromator serviced by a 1000 C. P. Pointolite lamp furnished with a condensing lens. When used as a total reflectometer, Na-vapor and Hg-vapor (plus filters) lights with condensing lenses are employed. Also an ordinary Abbe refractometer with water-controlled temperature and a source of variable monochromatic light are handy for use in preparing λ - t variation curves for the immersion oils within its range.

The Umirg as a reflection goniometer

The instrument is readily converted to a one-circle reflection goniometer by adding a lamp (L of Fig. 2) equipped with collimator and Websky slit. The lamp contains a 6-volt bulb and the whole unit fits into an aluminum block (A of Fig. 2), so that the axis of the collimator always occupies the same position, in the horizontal plane through the microscope axis and making an angle of about 60° with the latter; see Fig. 3. The various arrangements of the optical equipment of the microscope tube are the same as those required for autocollimation; these are given in Table 1 (Appendix).

The key along the top of the horizontal rod at the base of the goniometer lamp fits in a slot in the aluminum block. A setscrew in the rod determines how far it extends into the block; the latter is provided with a brass clamping screw. The collimator is rigidly attached to the lamp housing; the latter makes a tight fit with its ring base, to which it is held by a setscrew. Thus even when a burned-out bulb needs replacing, the collimator will be returned to its original position.

When the instrument is in perfect adjustment, as described in the appendix, a euhedron correctly mounted on its goniometer head is added. The aluminum block (A of Fig. 2) then has any necessary shims placed under one end or the other so that the goniometer signal is centered as regards the horizontal cross-hair.

This instrument works very well with exceedingly small faces (a spot signal is available to replace the Websky slit if desired), especially if these are centered along the microscope axis. This is easily accomplished by means of horizontal (T of Fig. 1) and vertical (d of Fig. 1) translation movements. For really accurate readings from any but large faces, the face should be centered.

It is also possible to replace the goniometer lamp by the method of autocollimation, using the $\lambda/4$ mica plate (p of Fig. 2; or see Fig. 5*b*) held by a ring mount on the objective. The technique is described in paragraph 7 of the appendix, but in general it is not very satisfactory, especially if one is dealing with tiny faces.

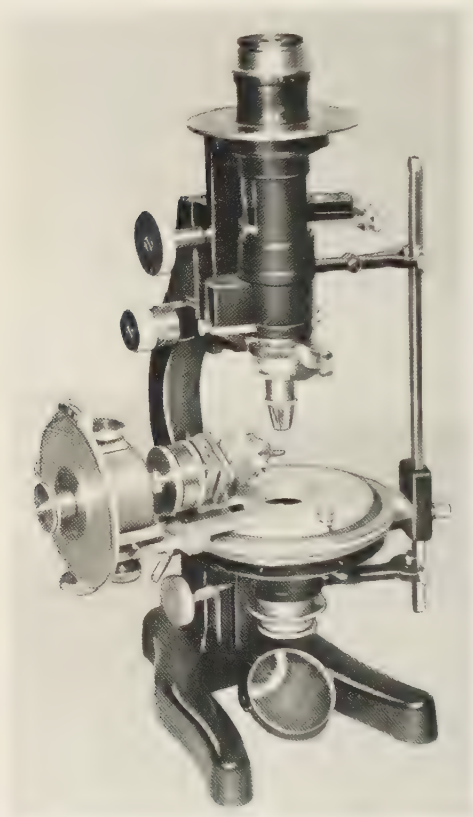


Fig. 4. Goniometer-head assembly attached to the stage of a microscope

By means of an auxilliary plate it is possible to attach the goniometer head assembly (G of Fig. 2) to the stage of a polarizing microscope as shown in Fig. 4. Such a setup has been in use for several years at widely scattered institutions.

The Umirg as a polarizing microscope

Introduction. When used as a special polarizing microscope, the Umirg is fitted with a multiple plane-sided immersion-oil cell (N in Fig. 2; or see Fig. 5*c*). This consists of a glass strip about 11 by 55 mm which is 1 to 3 mm thick into which has been sawed eight *U*-shaped slots (about 3 mm wide and deep) spaced regularly on 1/4-inch centers along its upper side. Long microscope-slide cover glasses are cut into suitable widths so that a single piece

held on with Araldite¹ cement covers one side of all eight slots. A strip of 1/16" thick brass is cemented (Duco, that is cellulose acetate in acetone, is satisfactory) along the base of each cell block. Each multiple cell is designated by a different letter, and the individual slots are numbered. Thus it is a simple matter to keep

¹ Araldite Typ 1 is a colorless thermoplastic that sets in 1 hour at 150°C or 2 hours at 100°C.

track of which immersion oil is in each slot. Two slots are reserved for alcohol used to wash off the crystal between immersions in different oils. The brass strip forming the base of each multiple cell fits closely into a slit cut into a horizontal rod (just to the left of h in Fig. 2) along whose base is a rack actuated by the pinion integral with h . The rod has eight shallow holes in its side; a spring stop clicks into these as the rod is moved along, thus stopping it at points spaced the same distance apart as the slot centers. A horizontal thumbscrew at the left end of the rod holds the cell block tight against an adjustable stop at its right end. After the crystal is centered on the vertical crosshair of the adjusted microscope (using translation screw T of Fig. 1), this stop is set so that the center of any given cell rises (by means of screw c of Fig. 1) on the dial axis through the crystal. There is also an adjustable stop (upperleft corner of brass upright U of Fig. 1) which prevents the cell block from being raised high enough so that the base of a slot could actually come in contact with the crystal. Of course the brass block (B of Fig. 1) supporting the cell, and the tangent screws (s of Fig. 1) controlling the azimuth of the vertical rod R supporting the goniometer head assembly have already been adjusted as described in paragraphs 8 and 9 of the appendix. The set up is like that shown in Fig. 6, except the converger assembly is absent and the Bertrand lens is not inserted.

When the crystal is embedded in a suitable oil, monochromatic light is employed. The wavelength of the light from the monochromator is adjusted by a long gear shaft, so that the color is readily changed while looking in the microscope; the wavelength reading is made from a point close to this position with the aid of a lens and suitable illumination. The Pointolite and monochromator are lined up with each other and the Umirg as described in paragraphs 12–13 of the appendix.

Determining n values. With the crystal oriented² so that one optic symmetry axis is vertical (parallel the dial axis) and another is parallel the microscope axis, the cell containing a suitable oil is raised to surround the crystal. The temperature of the air close to the cell is taken (to the nearest 0.1 °C) and the time is noted. One now varies the wavelength until a suitable match is observed when the transmitted vibration direction of the polarizer is vertical.

² Details of the technique of orienting crystals are more or less standard; also see the papers by N. JOEL *et al.*

One thus knows he had a match between a certain principal index of refraction of the crystal and that of the oil within a certain time period during which the temperature varied by a certain fraction of a degree. If dispersion curves for this oil are plotted on Hartmann paper, one curve for each integral degree centigrade, one can quickly read off the value of the index corresponding to the oil under the condition of observation of the crystal.

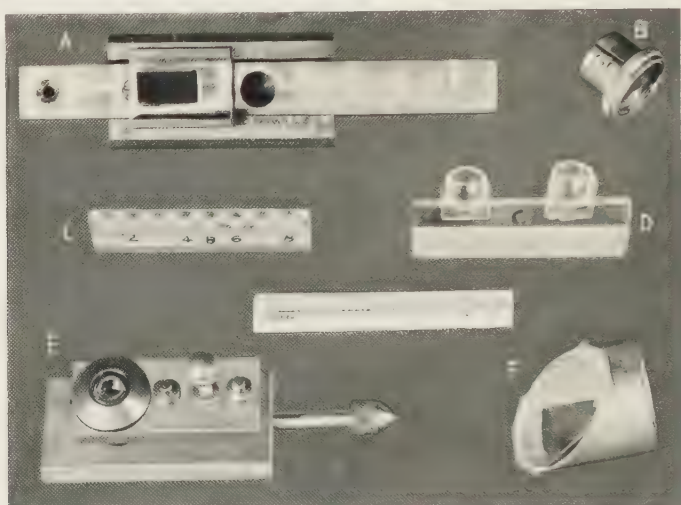


Fig. 5. Accessory apparatus for the Umrig.

- a) Sliding mirror for the total reflectometer,
- b) $\lambda/4$ mica plate in mount to fit on the objective,
- c) Multiple cell to hold embedding oils,
- d) Hemi-cylindrical cells used with the total reflectometer,
- e) Adjustable converger mounted in dovetail slider,
- f) Gauss mirror to fit over the eyelens mount

The observation procedure is repeated with the transmitted vibration direction of the polarizer horizontal: if necessary the crystal (having been given two alcohol baths and allowed to warm up) is immersed in a new oil. Ideally the matching observations are now made along what appears to be the top edge of the crystal.

The dial axis is now rotated 90° and again observations are made with the polarizer vertical, then horizontal: the former case gives a check on the result obtained when the crystal was first observed, providing it is made in the same oil. Some one or more of the three observations for α , β , and γ should be made in two oils so that the slope of the dispersion curve may be obtained.

Whether values for all three indices can be obtained or not, and if so with what accuracy, depends very largely on the quality of the crystal, and its shape (particularly the nature of the observed edges); of course this assumes that its indices are in the range of the available oils. In work done so far it seems that accuracy of the order of ± 0.0005 should be regarded as very satisfactory. To exceed this it may be necessary to introduce thermocouple or thermistor measurements for temperature control.

On the whole the writer feels that standard double variation universal-stage methods are more satisfactory for getting indices of refraction of grains than is the procedure just described with the Umirg. The latter instrument is of greatest value in obtaining the orientation of the indicatrix, the birefringence values (see the remainder of this section), and the optic-axial angle. Given an accurate determination of any one index of refraction (possible on the Umirg when it is used as a total reflectometer), then with the birefringence values and the optic axial angle one is in position to compute beautiful checks on all the work: see WRIGHT (1951) and PARKER (1956); for graphical checks see BOLDYREW (Plates IV and V of NIKITIN, 1936), EMMONS (1943, Pl. 10), HARTSHORNE and STUART (1950, Fig. 313), or WALDMANN (Tafel I of BURRI, 1950).

Determining birefringence values. There is another technique available with this apparatus (which does not require close temperature control) that leads to principal birefringence values which are accurate to ± 0.00005 . This method yields $B_\gamma = \beta - \alpha$ and $B_\alpha = \gamma - \beta$, the two partial principal birefringence values, as well as $B_\beta = \gamma - \alpha$, the true (maximum) birefringence. Of course only two of these values are actually measured from any one crystal without remounting; the third is readily computed from the other two, since $B_\gamma + B_\alpha = \gamma - \alpha$. With the crystal oriented so that one is looking normal to an optic symmetry plane, it is immersed in an oil and observed between crossed polars whose vibration directions are at 45° to those of the crystal. Assuming the crystal is not a plane parallel plate with precipice edges, one sees a number of black interference bands (unless the crystal has very low or exceedingly high birefringence in the observed direction) or "isopleths" that show the highest value where the crystal is thickest. One adjusts the monochromator wavelength until the innermost black band becomes a black spot at the thickest part of the crystal; this is repeated for a number of different wavelength values. For instance for $B_\alpha = \gamma - \beta$ for celestite from Agrigento, Sicily the writer obtained

$n = 10$ bands at $604 \pm 2 \text{ m}\mu$, 11 bands at $548 \pm 1 \text{ m}\mu$, and 12 bands at $508 \pm 2 \text{ m}\mu$. The crystal was then turned 90° on the dial axis and its maximum thickness measured with a micrometer ocular: this was found to be 0.82803 mm . The birefringence values at the various wavelengths are thus R/t , where R , the retardation, $= n\lambda$ and where t in this case was $828.03 \text{ m}\mu$. Thus $B_a = 0.00729$ for $\lambda = 604$, $B_a = 0.00728$ for $\lambda = 548$, and $B_a = 0.00736$ for $\lambda = 508$. The results fit a straight-line dispersion of B_a curve on Hartmann paper for values -0.00727 , 0.00730 , and 0.00733 respectively. The crystal may now be turned 90° on the dial axis from its original position and new sets of retardation values of an integral number of λ can be read. When the maximum thickness in this direction is measured, the birefringence results can be computed. This technique was not satisfactory with the celestite crystal since $B_\gamma = \beta - \alpha$ is too small. Of course this crystal was remounted so that $\gamma - \alpha$ could be measured; then it was a simple matter to compute the B_γ values.

The Umrig as an axial-angle apparatus

The setup just described for the Umrig does not work very satisfactorily when it is used as an axial-angle apparatus, since it is difficult to properly illuminate the field of view in conoscopic work (Bertrand and converger in) from the thin rectangular exit slit of the monochromator. Accordingly for axial angle work use is made of Na-vapor and Hg-vapor lamps, supplied with condensing lenses. With the Hg-vapor lamp filters are added to isolate the $546.1 \text{ m}\mu$ line. These lamps may be placed successively in position to shine from the left at about 60° to the microscope axis on to the regular mirror of the microscope. In general best illumination is given using the concave side of the mirror with the converger in, but with the Na-vapor lamp satisfactory results have been obtained using the plane mirror with no converger. Of course this is because the UM3 objective used has such a small aperture (only 24°), but this is ample for the purpose needed.

It has already been mentioned that the converger used with the Umrig must be removed from its ordinary substage mounting, in order that it can be brought close enough to the crystal to be effective. This result is achieved by mounting it on a dovetail slider (C' in Fig. 2; or see Fig. 5e) which fits into a plate (P of Fig. 2) that replaces the ring plate of the regular microscope stage; see Fig. 6. The converger may be centered in the plate in which it is mounted, and this plate may be moved closer to, or farther from, the dovetail slider by means of an

adjusting screw; the plate moves along two pins so that it always remains parallel to the slider. It is thus possible to bring the flat surface of the converging lens so that it is practically against the multiple cell block that holds the oil in which the crystal is immersed.

The crystal is originally oriented in approximate fashion by using white light. If the orientation which makes the optic normal β parallel

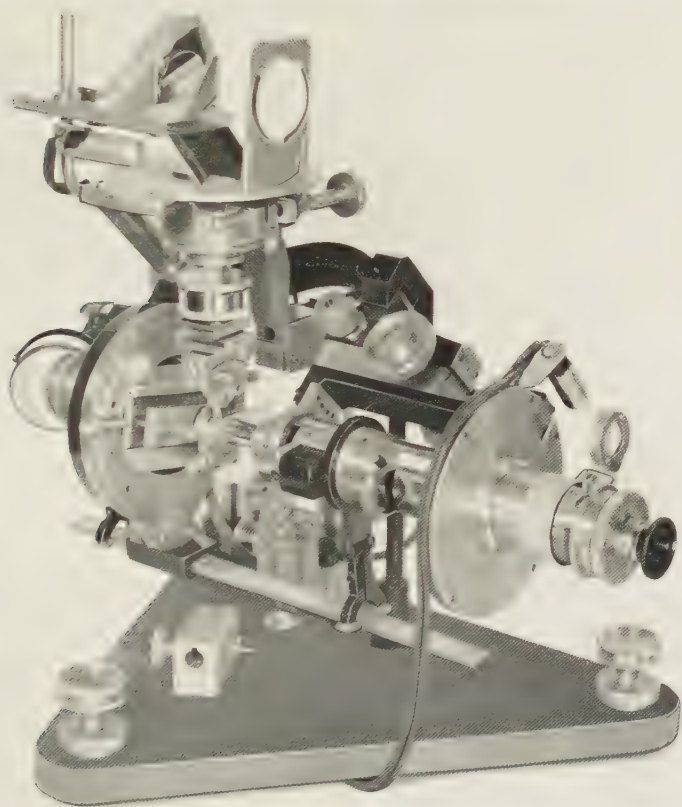


Fig. 6. The Umirg as an axial angle apparatus

the dial axis can be achieved, then it is possible to measure the optic axial angle ($2V$) directly, providing the crystal is immersed in an oil of β index. This requirement must be fulfilled within close limits, since ordinarily one is not working with a plane-parallel plate cut normal to the acute birefringent axis. If checked results for $2V$ can be obtained by measuring the position for each optic axis when looking

along it both ways, it is practically certain that the result is satisfactory, since on an ordinary crystal any faces which may be present are not very likely to bear the same relation to each optic axis viewed from both directions; this may be checked easily by a quick morphologic study of the crystal. Thus if the values for $2V$ measured from opposite directions in a given crystal are not consistent, it is likely that the index of the oil does not match β of the crystal closely enough under the actual conditions of measurement.

The Umirg as a total reflectometer

The Umirg is readily converted to a total reflectometer of the Kohlrausch type (see Fig. 7) by the addition of a small first-surface mirror mounted on a pivot in a slider, a suitable cell to bathe the crystal in an immersion oil of relatively high index of refraction, and a source of monochromatic light which is directed horizontally (approximately at right angles to the microscope axis) at the mirror. Thus outfitted the Umirg may be used to get two or more of the indices of refraction of a crystal, providing it has one or more suitable faces parallel the dial axis³. Or by using an isotropic solid of known index of refraction, it can serve to determine the index of refraction of an immersion oil, no matter how high its value; it could not be used to determine the n value of a low-index oil.

The mirror mount (M of Fig. 2; or see Fig. 5a) slides on a dovetail which slips into the same slider on the microscope stage that is also used to support the converger assembly. The back of the 8 by 15 mm mirror (3 mm thick) is cemented to a wire ($\frac{15}{8} - 3 = 4\frac{1}{2}$ mm) from and parallel to one of its shorter sides. This wire serves as a vertical asymmetric pivot axis for the mirror; this pivot when on the microscope axis is 12.5 mm back of the dial axis. Fig. 8 shows the use of the mirror in its two successive positions to direct light at a given crystal face whose normal is successively at the two dial settings corresponding to the dial reading when it is parallel the microscope axis plus or minus the value of the critical angle. The diagram represents quartz in methylene iodide using Hg-vapor ($\lambda = 546 \text{ m}\mu$) light with a critical angle of 63° .

The cell holding the n oil consists of the base of a small test tube, one side of which has been sawed off, yielding a near hemicylinder. To

³ This type of total reflectometer is described in WOOSTER (1957, pp. 5–10).

this is cemented (Araldite is preferred) a plane parallel glass plate cut from a selected microscope slide cover glass. The cell is then cemented (Duco is suitable) to its holder while in place on the Umirg, so that the glass plate is normal to the microscope axis, as shown by autocollimation.

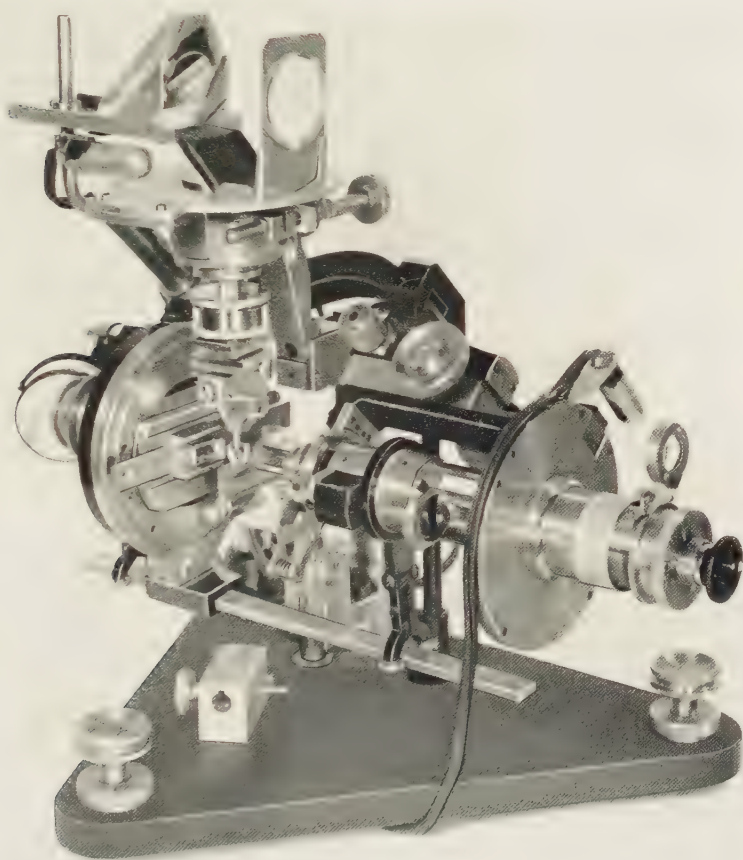


Fig. 7. The Umirg as a total reflectometer

As a light source it is convenient to use a mercury arc, with suitable glass filters to isolate the 546 and 578 lines; each set of filters together with a converging lens is mounted in a barrel, so that the two can be interchanged quickly. A sodium arc is not very handy for this work, since it forms such a large source it is not easy to provide it with a converging lens in effective fashion.

The crystal used must have a natural or artificial face that is reasonably plane and smooth and which is parallel the dial axis. Moreover the two directions on this face corresponding to the major and minor axes of the elliptical cross section of the indicatrix represented by this face must be parallel and perpendicular to the dial axis. Calculations are considerably simplified if at least one of these directions is an optical symmetry axis (direction of vibration for a principal index of refraction). The minimum size of a face suitable for measurement is unknown; it may be of the order of 0.1 mm. No trouble was

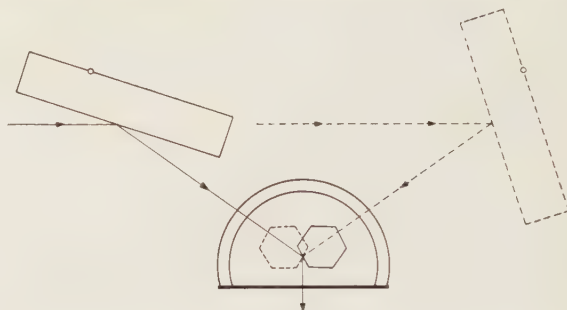


Fig. 8. Diagram showing positions of the sliding mirror when using the Umirg as a total reflectometer

encountered with a face 0.39 mm wide. The details of the procedure for measuring a face are given in paragraph 14 *et seq.* of the appendix. Assuming the n_{oil} is known to the nearest 0.0001 (which requires quite careful work) then if the critical angle is measured with an error not to exceed $1'$, the results should be accurate to about 0.0002. In general it is probably fair to assume that results correct to 0.0003 may be regarded as quite careful work with this instrument: the writer obtained such values from quartz.

In case one of the indices measured from an anisotropic crystal face is not a principal index, it is possible to obtain this value by use of a chart (EMMONS, 1943, p. 70 and Pl. 10a) or graph (see HARTSHORNE and STUART, 1950, p. 318).

Appendix

Mimeographed copies of the appendix, giving the details for adjusting and calibrating the Umirg, are available on request from the author.

Acknowledgements. The adaptation of the synchronous-polar microscope to the Umirg was done in 1951 in the University of Chicago shop by A. H. BARRONS. The photography is by WILLIAM SCHMIDT.

References

- C. BURRI (1950), *Das Polarisationsmikroskop*. (Verlag Birkhäuser, Basel.)
- R. C. EMMONS (1943), The universal stage. *Geol. Soc. Amer., Memoir* 8.
- D. J. FISHER (1952), New universal microscope goniometer. *Amer. Mineral.* **37**, 289 (abstract).
- N. H. HARTSHORNE and A. STUART (1950), *Crystals and the polarizing microscope*. (E. Arnold & Co., London.)
- E. E. JELLEY (1934), A method of eliminating lens-flare from Gauss and vertical illuminators. *Journ. Royal Microsc. Soc.* **54**, 18–22.
- N. JOEL (1950), A method to determine the indicatrix of small crystals. *Mineral. Mag.* **29**, 206–214. Also see later references: *Ibid.* **31** (1958), 877.
- W. NIKITIN (1936), *Die Fedorow-Methode*. (Gebrüder Borntraeger, Berlin).
- R. L. PARKER (1956), A stereographic construction for determining optic axial angles. *Amer. Mineral.* **41**, 935–939.
- W. A. WOOSTER (1957), *Experimental crystal physics*. (Clarendon Press, Oxford.)
- F. E. WRIGHT (1951), Computation of the optic axial angle from the three principal refractive indices. *Amer. Mineral.* **36**, 543–556.

Nakaséite, an andorite-like new mineral

By TEI-ICHI ITO* and HISASHI MURAOKA**

Mineralogical Institute, University of Tokyo, Tokyo

With 2 figures

(Received July 8, 1959)

Auszug

Das neue, dem Andorit ähnliche Mineral von der Nakasé-Grube, Japan, hat die Zusammensetzung $\text{Pb}_4\text{Ag}_3\text{CuSb}_{12}\text{S}_{24}$. Es ist monoklin mit $a = 13.02$, $b = 19.18$, $c = 102.24$ Å, $\beta = 90^\circ$ und 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle; $d_x = 5.37_g$. Über eine feine Verzwillingung nach (010) wird kurz berichtet.

Abstract

In the course of a study of minerals from the Nakasé mine, Japan we have found a new andorite-like mineral notable for its complicated lamellar crystal structure which, quite different from that described for andorite, could be elucidated only by the method we have developed and have been using for some-time.

Occurrence

Nakaséite occurs in gold-bearing stibnite-quartz veins intruded into paleozoic formations which are developed extensively in the region. It is usually intergrown intimately with tetrahedrite (freibergite) and zincblende and is discernible only in polished section under the microscope.

Chemical composition

No isolated single crystal has been found yet. A spectrographic (spot) analysis of polished specimens has revealed the presence of

* Present address: Institute of Geology and Mineralogy, Kyoto University, Kyoto, Japan.

** Present address: Laboratory for Semi-conductors, Toshiba Electric Company, Kawasaki, Japan.

silver, lead, antimony and copper with small amounts each of iron, bismuth, tin and cadmium. The result of a chemical analysis is given in Table 1. We have derived from it the theoretical chemical composition to be $(\text{Pb}_x, \text{Cu}_{1-x})(\text{Ag}_y, \text{Cu}_{1-y})\text{Sb}_3\text{S}_6$ with x being nearly 1 and y ca. 3/4 or roughly $\text{Pb}_4\text{Ag}_3\text{CuSb}_{12}\text{S}_{24}$.

Table 1. *Chemical composition of nakaséite*

	(1) %	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7) %
Ag	9.3	.086	.011		.075	0.74	9.3
Cu	4.6	.067	.039		.028	0.24	2.0
						0.04	
Pb	19.8	.096			.096	0.95	22.7
Fe	0.5	.009	.007	.001	.001	0.01	0.1
Zn	1.1	.017	.003	.014			
Sb	39.4	.323	.020		.303	3.00	42.4
S	23.4	.729	.066	.015	.648	6.4	23.5
SiO ₂	0.2						
(Cr ₂ O ₃)	1.2						
Total	99.5						100.0

(1) Weight percentage.

(2) Molecular ratio.

(3) Molecular ratio to be deduced as due to the admixture (10%) of freibergite, $(\text{Ag}_{.20}, \text{Cu}_{.80})_{10}(\text{Fe}_{.66}, \text{Zn}_{.34})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

(4) Molecular ratio to be deduced as due to the admixture of zincblende.

(5) Assumed molecular ratio of nakaséite.

(6) Atomic ratio.

(7) Theoretical weight percentage of nakaséite, $(\text{Pb}_{.95}, \text{Cu}_{.04}, \text{Fe}_{.01})(\text{Ag}_{.74}, \text{Cu}_{.26})\text{Sb}_{3.00}, \text{S}_{6.00}$.

Analyst: Muraoka.

X-ray data

The x-ray powder diffraction data of nakaséite are shown in Table 2 in comparison with those of andorite from Oruro, Bolivia.

It is to be noted that, although the characteristic diffraction lines of andorite are, in intensity as well as in position, almost identical with those of nakaséite, we have found in the latter many lines not accountable by the unavoidable mixing in the specimens of a small amount of freibergite and zincblende.

Crystallography

The unit cell dimensions of nakaséite have been determined as follows:

$$\begin{aligned} (\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}); a &= 13.02 \pm 0.04 \text{ \AA}, b = 19.18 \pm 0.05 \text{ \AA}, \\ c &= 102.24 \text{ \AA} \text{ or } 24 \times (4.26 \pm 0.02 \text{ \AA}). \end{aligned}$$

These compare with the unit cell dimensions of andorite¹, namely

$$a = 12.98 \text{ \AA}, b = 19.15 \text{ \AA}, c = n \times 4.26 \text{ \AA},$$

where n (on account of the syntaxy) is either 12 or 4 and 6². Whereas the a and b lengths of the two minerals are practically identical respectively, both the c lengths, although different, are each a multiple of

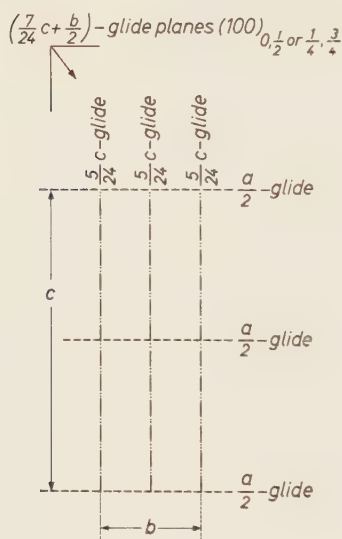


Fig.1. The space group symmetry and twinning of nakaséite

Table 2. *X-ray powder diffraction data*
Measured by a Norelco diffractometer. CuK α , 25 kV, 15 mA (Ni filter)
Calibrated by Si

Nakaséite, Nakasé			Andorite, Oruro		
I	d(Å)	Q	I	d(Å)	Q
22	3.860	.0671			
42	3.723	.0721	40	3.7	.073
58	3.416	.0857	40	3.41	.086
100	3.300	.0918	100	3.28	.093
16	3.250	.0947			
15	3.204	.0974			
38	2.997	.1113			
82	2.893	.1195	90	2.90	.119
35	2.864	.1219			
52	2.741	.1331	80	2.75	.132
			20	2.38	.177
28	2.267	.1946	40	2.27	.194
14	2.130	.2204	30	2.14	.218
7	2.096	.2276			
22	2.062	.2352	60	2.06	.235
22	2.012	.2470	40	2.01	.248
15	1.969	.2579	30	1.98	
15	1.916	.2724			
35	1.880	.2829	80	1.88	.283
24	1.876	.2841			
20	1.785	.3139	80	1.80	.308
15	1.709	.3424			

the same value, 4.26 Å. This suggests that nakaséite is no other than a structural variety of andorite. That we propose nevertheless a new mineral name is because, apart from the difference in the chemical compositions, it has a very complicated twinned lattice essentially

¹ E. W. NUFFIELD, Studies of mineral sulphosalts X (andorite etc.). Trans. Roy. Soc. Canada, [3], sect. 4, **49** (1945) 41–50.

² J. D. H. DONNAY and G. DONNAY, Syntaxis intergrowths in the andorite series. Amer. Min. **39** (1954) 116–171.

different from that of andorite. There are 24 molecules of $\text{Pb}_4\text{Ag}_3\text{CuSb}_{12}\text{S}_{24}$ in the unit cell of nakaséite, giving $d_{\text{calc.}} = 5.379$ against $d_{\text{obs.}} = 5.30$.

The symmetry of nakaséite, unlike andorite, is not rhombic but monoclinic in spite of its orthogonal axes. (We have adopted the axes so as its relation to those of andorite shows clearly.) The space group is in the first place $P11a$, as the $hk0$ reflexions are not observable when h is odd and as the crystal is slightly piezoelectric.

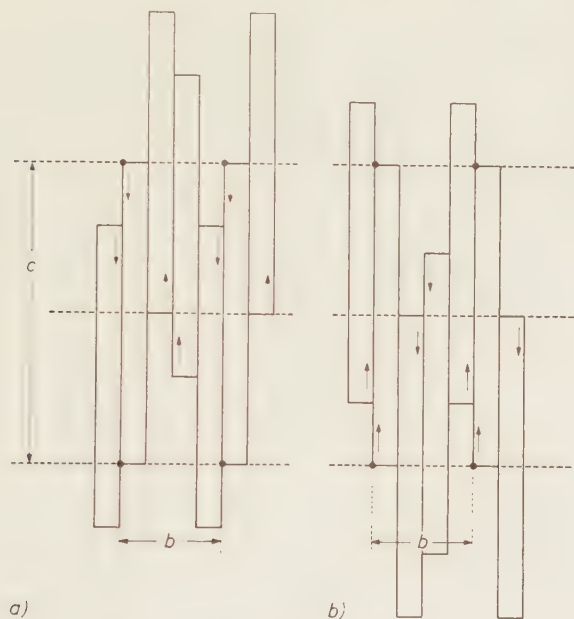


Fig. 2. Twinning of nakaséite

- (a) section of the unit cell at $0 < x < \frac{1}{2}$
 (b) section of the unit cell at $\frac{1}{2} < x < 1$

Further we have noticed in the rotation, Weissenberg and precession photographs of nakaséite a number of 'extra' rules of x-ray spectra, namely

(i) $0kl$ reflexions occur only when $l = 12n$ or $l = 24n + 7$ if k is even and only when $l = 24n \pm 12$ or $l = 24n \pm 5$ if k is odd.

(ii) $h0l$ reflexions occur only when $l = 24n$ or $l = 24n \pm 5$.

From these we may conceive of the unit cell of nakaséite to be composed of the constituent cells, also monoclinic orthogonal, with $P211$, of which dimensions are:

$$a' = a/2, \quad b' = b/4, \quad c' = c.$$

These cells are stacked together by twinning with the twinning planes being $(010)_0$ and $(010)_{\frac{1}{2}}$, each having a glide $\frac{5}{24}c$, and either $(100)_0$ and $(100)_{\frac{1}{2}}$ or $(100)_{\frac{1}{4}}$ and $(100)_{\frac{3}{4}}$, each having a glide $\frac{7}{24}c + \frac{1}{2}b$. The symmetry operations of the space group $P11a$ and those of the twinning overlapped thereupon are shown in Fig. 1. How the above mentioned cells are related each other (governed by the twinning) is illustrated in Fig. 2³.

Optical and other properties of nakaséite

Transparency: opaque. Luster: metallic. Light greyish in colour. In polished section under the microscope: light to dark in colour and anisotropic. Tests: Tarnishes in HNO_3 (1:1). Turns brownish in KOH (40%). Attacked by HCl (1:1), KCN (20%), FeCl_3 (20%) and HgCl_2 (5%). Effloresces instantly in aqua regia turning black.

³ These results have been arrived at in collaboration with SADANAGA and KOREKAWA using Patterson functions.

Die „verbotenen“ Reflexe von Diamant, Silicium und Germanium

Von M. RENNINGER

Kristallographisches Institut der Universität Marburg

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. Juli 1959)

Abstract

The absolute scattering amplitudes of the "forbidden" Reflection (222) are measured on Si and Ge and compared with earlier results on diamond. Upper limits for the scattering factors of other forbidden reflections are given.

Auszug

Die absoluten Streuamplituden für den „verbotenen“ (222)-Reflex von Si und Ge werden gemessen und verglichen mit früheren Ergebnissen an Diamant. Obere Grenzen werden gegeben für die Streuamplituden anderer verbotener Reflexe.

Nach der Laueschen Entdeckung bildete der Diamant eines der meistuntersuchten kristallographischen Objekte. Schon 1913 veröffentlichten W. H. und W. L. BRAGG¹ seine erste Strukturbestimmung und 1921 wurde von W. H. BRAGG² der (222)-Reflex entdeckt, dessen Auftreten in der Folgezeit viele Diskussionen auslöste, da es bekanntlich mit der ermittelten Struktur nicht vereinbar ist, wenn man kugelsymmetrische Ladungsverteilung der C-Atome voraussetzt.

Eine Absolutbestimmung des (222)-Strukturfaktors wurde vom Verfasser im Jahre 1937 ausgeführt³ (1955 bestätigt⁴), nachdem die gerade bei diesem Reflex erstmals festgestellte Erscheinung der „Umweganregung“⁵ (double reflection) seine reale Existenz überhaupt in Frage gestellt hatte.

¹ W. H. BRAGG and W. L. BRAGG, The structure of the diamond. Proc. Roy. Soc. [London] A **89** (1913) 277–291.

² W. H. BRAGG, The intensity of x-ray reflection by diamond. Proc. Physic. Soc. [London] **33** (1921) 304–311.

³ M. RENNINGER, Röntgenometrische Beiträge zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Diamantgitter. Z. Kristallogr. **97** (1937) 107–121.

⁴ M. RENNINGER, Beitrag zur Kenntnis der röntgenographischen Unterschiede zwischen den beiden Diamant-Typen. Acta Crystallogr. **8** (1955) 606–610.

⁵ M. RENNINGER, „Umweganregung“, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. Z. Physik **106** (1937) 141–176.

Im Verlauf anderweitiger röntgenographischer Untersuchungen an den beiden Elementen mit Diamantstruktur, Si und Ge, von welchen jetzt bekanntlich im Zug der Halbleiterforschung und der Transistoren-Entwicklung gute und große Einkristalle verfügbar geworden sind, fielen entsprechende (222)-Absolutmeßwerte für diese Elemente

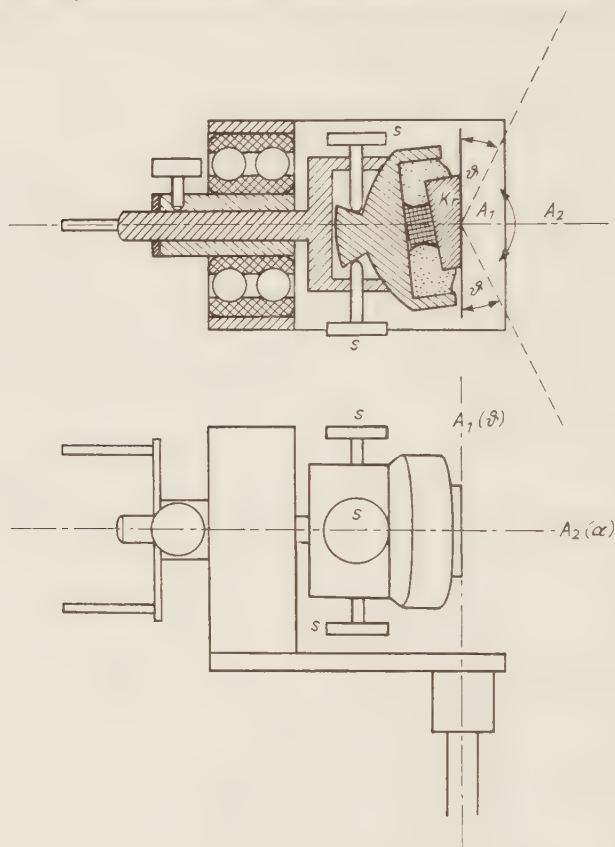


Abb. 1. Kristallträger für Azimut-Drehung

an, deren vergleichende Zusammenstellung mit demjenigen des Diamanten nicht ohne Interesse sein dürfte. Ist die Stärke dieses Reflexes doch ein Maß für die tetraedrische Abweichung der Elektronendichte-Verteilung um die Atome von der Kugelsymmetrie, oder für die Mächtigkeit einer auf Grund seiner Existenz anzunehmenden

⁶ P. P. EWALD und H. HÖNL, Die Röntgeninterferenzen am Diamant als wellenmechanisches Problem. I: Ann. Physik **25** (1936) 281—308; II: Ann. Physik **26** (1936) 673—696.

anormalen Ladungsanhäufung zwischen je zwei Nachbaratomen, wie sie aus einer theoretischen Berechnung von EWALD und HÖNL⁶, allerdings um einen Faktor 4 zu klein, hervorging. Daß der (222)-Reflex auch bei Si und Ge mit merklicher Intensität auftritt, wurde bereits von FRAENKEL und Mitarbeitern^{7,8} festgestellt.

Absolute Intensitätsmessungen gestalten sich bei Si und Ge natürlich wesentlich einfacher als bei Diamant, da ausgedehnte (111)-Flächen dieser Elemente sich sehr leicht anschleifen lassen, womit das integrale Reflexionsvermögen im symmetrischen Braggfall auf bequemste Weise meßbar wird. Auch hatten schon die Diamant-Messungen gezeigt, daß Extinktionsstörungen bei so schwachen Reflexen wie diesen „verbotenen“ nicht mehr zu befürchten sind, auch an nahezu idealen Kristallen. Damit ist auch die Kristallqualität, unter anderem also die Oberflächenbehandlung, für die Messungen ohne Bedeutung. Wichtig ist nur, ebenso wie beim Diamanten, ein absolut sicherer Ausschluß von Störung durch Umweganregung. Das bedeutet, daß zwecks Auffindung von Einfalls-Azimuthen α , die mit Sicherheit frei von Umweg-Maximis sind, zuerst die Umweganregung genau registriert, d. h. ein Kristallträger verwendet werden mußte wie schon mehrfach geschildert (Abb. 1⁹). Die Justierung der Oktaederflächen-Normale in die horizontale Azimut-Drehachse A_2 erfolgt an der starken Interferenz (111) mit Hilfe der beiden Schraubenpaare S . Nach

⁷ B. S. FRAENKEL, (222) reflection of Ge, Si and diamond taken on a 'double-reflection camera' for x-ray crystallography. Bull. Res. Council of Israel 6 A (1957) 125–130.

⁸ B. S. FRAENKEL and Z. KALMAN, Note on double x-ray reflection. Bull. Res. Council of Israel 7 F (1958) 93.

⁹ Die Andeutung der konstruktiven Ausführung des Trägers in dieser Figur erfolgte zwecks Hinweises auf eine mit ihr erreichbare einfache Möglichkeit, verhältnismäßig rasch und mit primitiven Mitteln auf Bogenminuten genaue Flächen-Anschliffe herzustellen. Der Kristall wird mit Hilfe eines Fußes aus plastischer Masse (Klebwachs) auf den Boden des muldenförmigen Kristallträger-Einsatzes in ungefähr richtiger Orientierung aufgekittet, und anschließend wird die Mulde mit Gips ausgegossen. Jetzt kann die genaue röntgenographische Justierung der gewünschten Flächennormale in die Achse A_2 erfolgen. Ist dies geschehen, so wird der mit seinem zylindrischen Stab durch diese Achse geführte Träger-Einsatz herausgenommen und stattdessen in das Futter einer Bohrmaschine eingespannt, worauf sich die justierte und jetzt senkrecht zur Bohrmaschinen-Achse stehende Fläche sehr einfach mit Hilfe einer auf dem Bohrtisch aufliegenden, von Hand hin- und herbewegten Schleifplatte (Glasplatte mit Schleifpaste), gegen die der mit dem Bohrfutter rotierende Kristall sanft gedrückt wird, anschleifen läßt. Ist der Anschliff beendet, so wird der Träger-einsatz wieder in seine alte Lage im Kristallträger eingeführt.

Abschluß dieser Justierung muß die bei fester Einstellung des Kristallträgers auf den Braggschen Winkel θ vom Zählrohr angezeigte (111)-Reflexionsintensität bei Drehung um die Horizontalachse A_2 konstant bleiben. Danach können Zählrohr und Kristall auf den Braggschen Winkel von (222) umgestellt und jetzt die Azimut-Abhängigkeit der (222)-Intensität registriert werden, indem ein Synchronantrieb (hier gewählte Drehgeschwindigkeit speziell etwa $4^\circ/\text{min}$) an das rückwärtige Ende der Horizontalachse angekuppelt wird.

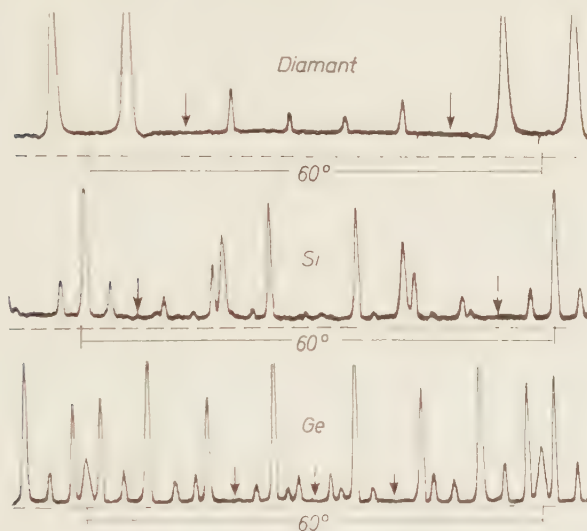
Abb. 2 zeigt Beispiele von solchen Registrierungen der Azimutabhängigkeit von (222) für alle drei Kristallarten mit $\text{CuK}\alpha$. Ins Auge springend ist vor allem die viel größere Zahl und auch die größere Höhe der Umweg-Maxima bei Si und Ge gegenüber Diamant. In bezug auf die Höhe sind die Aufnahmen überdies nicht paritätisch. Die oberste Registrierung stammt nämlich von einem Mosaik-(Typ II-)Diamanten. Bei einem nahezu idealen (Typ I-)Stein sind die Umweg-Maxima sehr viel (etwa um den Faktor 5) niedriger (siehe ⁴). Die Si- und Ge-Kristalle dagegen wiesen, wie anderweitige (doppel- und dreifachspektrometrische) Messungen gezeigt haben, nahezu Idealbau auf¹⁰. Bei entsprechenden Mosaikkristallen müßte noch mit einer vielfach größeren Höhe der Umweg-Maxima gerechnet werden. Die größere *Zahl* der Maxima andererseits ist bedingt durch die mehr als $1\frac{1}{2}$ -fach größere Gitterkonstante von Si und Ge, die eine ungefähre Verdreifachung der Anzahl von auftretenden Interferenzordnungen mit sich bringt, und damit auch eine um ebensoviel erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine zu Umweganregung führende Simultanreflexion mit (222). Mit Pfeilen sind in Abb. 2 die Azimutstellen bezeichnet, wo ein verhältnismäßig langes Stück kontinuierlich erscheinenden Untergrundes die Möglichkeit einer ungestörten Messung der realen (222)-Intensität verspricht. An solchen Stellen wurde das integrale Reflexionsvermögen gemessen, in üblicher Weise durch Aufnahme der Reflexionskurve (reflektierte Leistung in Funktion von θ), als Quotient ihrer Fläche und der vom (vornochromatisierten) Primärstrahl mitgeführten Leistung. Tab. 1 enthält die Ergebnisse. In der ersten Spalte direkt die aus den Intensitäten errechneten Strukturfaktor-

¹⁰ Die Kristalle wurden mir freundlicherweise von der Firma Telefunken, Uhm (Herrn Dipl.-Ing. DEMMELT) zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte. Es handelt sich um Platten-Schnitte aus Kristallen verschiedenen Reinheitsgrades (n - und p -Leitfähigkeit zwischen 1 und 60 Ohm cm), die in bezug auf die hier mitgeteilten röntgenographischen Daten keine wesentlichen Unterschiede zeigten.

werte F , dann diese in Beziehung gesetzt zur Gesamt-Elektronenzahl der Zelle ΣZ und drittens das Verhältnis des 16. Teils der Struktur-faktoren zum Atomfaktor f_i eines einzelnen Gitteratoms, d. h. die

Tabelle 1

	(222)			(442), (622)		
	$F(EI/Z)$	$F/\Sigma Z$	$F/16f_i$	$F(EI/Z)$	$F/\Sigma Z$	$F/16f_i$
Diamant	1,15	0,025	0,04 (4%)	$< 0,2$	$< 0,005$	$< 0,008 (< 0,8\%)$
Si	1,71	0,015	0,013 (1,3%)	$< 0,1$	$< 0,001$	$< 0,001 (< 0,1\%)$
Ge	1,18	0,005	0,004 (0,4%)	—	—	—

Abb. 2. (222)-Umweganregung bei Diamant, Si und Ge mit $\text{CuK}\alpha$

„Atomfaktoren“ der anomalen Ladungsanhäufungen verglichen mit den Atomfaktoren der Gitteratome [für das $(\sin \theta)/\lambda$ von (222)]. Die letzten drei Spalten geben obere Grenzen für die entsprechenden Daten bei den ebenfalls „verbotenen“, bei Tetraedersymmetrie der Atome aber erlaubten Reflexen (442) und (622), auf Grund der Tatsache, daß sie innerhalb der zugänglichen Meßempfindlichkeit nicht beobachtet werden konnten.

Eine Deutung der Ergebnisse, über die rein qualitative Feststellung hinaus, daß die mit zunehmender Elektronen-Gesamtzahl festgestellte Abnahme der relativen Bedeutung der Asymmetrie der äußersten Elektronenschale natürlich zu erwarten war, soll hier nicht versucht werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von Phyllochlorinester

Von **W. HOPPE** und **G. WILL**

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München,
Abteilung für Strukturforschung

Mit 20 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. Juli 1959)

Abstract

A description is given of the structure analysis of phyllochlorine ester, a structure containing no heavy atoms and 114 parameters. In particular is shown the application of the "method of diffuse scattering" and the "method of folded molecules" to the determination of the orientation and translation parameters of the porphyrine-like rings that are present in this structure. On the supposition that this ring structure determines the phase, a sequence of successive Fourier projections is used to derive a structure model. The final check on the position of the side chains has yet to be provided by a three-dimensional Fourier synthesis on which work has already started.

Auszug

Es wird die Strukturanalyse von Phyllochlorinester, einer schweratomfreien organischen Struktur mit 114 Parametern beschrieben und insbesondere die Anwendung der Methode der diffusen Streuung und der Faltmolekülmethode auf die Bestimmung der Orientierungs- und Translationsparameter der in dieser Struktur auftretenden porphyrinähnlichen Ringe gezeigt. Mit Verwendung dieser Ringstruktur als phasenbestimmender Struktur wird in einer Reihe von successiven Fourierprojektionen ein Strukturmodell abgeleitet, wobei allerdings die völlige Sicherung aller Seitenkettenatomlagen dieses Modells einer inzwischen begonnenen Auswertung über drei-dimensionale Fourierreihen vorbehalten werden muß.

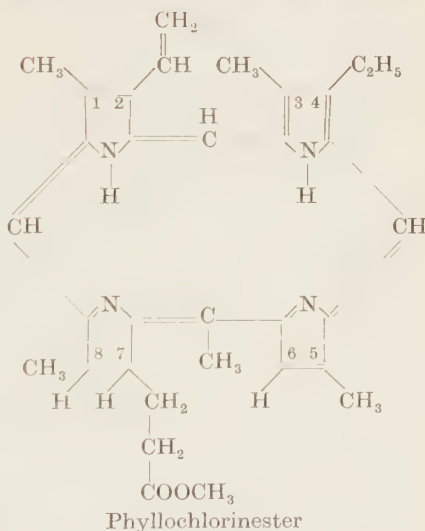
Einleitung

Während die Röntgenstrukturanalyse von organischen Kristallen nach den Methoden der Schweratomtechnik und des isomorphen Ersatzes bereits zu sehr atomreichen Verbindungen vorgedrungen ist, sind bei Fehlen von schweren Atomen noch kaum Verbindungen erfolgreich strukturell aufgeklärt worden, welche in der asymmetrischen

Einheit mehr als 20 Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatome enthalten, wobei zudem das Vorhandensein eines Symmetriezentrums die Phasenvielfalt auf eine Phasenzweideutigkeit reduzierte. Eine gewisse Ausnahme stellt die Strukturanalyse¹ von $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$ dar, einer Molekel, die zwar ebenfalls nur leichte Atome enthält und in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, wobei jedoch 2 Molekeln in der asymmetrischen Einheit enthalten sind, so daß sich die Anzahl der Parameter verdoppelt.

Der Grund für die Schwierigkeiten der Analyse von schweratomfreien organischen Kristallen scheint nicht nur an einem mehr oder minder zufälligen Fehlen von geeigneten Methoden zu liegen, sondern — wie eine Analyse der Eigenschaften von Pattersonstrukturen mit der Faltmolekülmethode gezeigt hat² — durch die häufig wenig charakteristische Gestalt der die Pattersonstruktur aufbauenden Faltmoleküle (insbesondere bei Vorliegen von Pseudosymmetrien in der Molekülstruktur) verursacht zu werden.

Um die Bedingung einer erfolgreichen Analyse von schweratomfreien organischen Kristallen besser kennenzulernen, haben wir zwei kompliziertere organische Verbindungen untersucht: Biflorin ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$) und Phyllochlo-
rinester ($\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$). In beiden Arbeiten sind zwei neue strukturanalytische Methoden erprobt worden, nämlich die schon erwähnte Faltmolekülmethode² und die Methode der diffusen Streuung³. Die vorliegende Arbeit soll sich mit den ersten Ergebnissen



¹ I. L. KARLE, H. HAUPTMANN, J. KARLE and A. B. WING, Crystal and molecular structure of *p*, *p'*-dimethoxybenzophenone by the direct probability method. *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 257—263.

² W. HOPPE, Die Faltmolekülmethode und ihre Anwendung in der röntgenographischen Konstitutionsanalyse von Biflorin ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$). *Z. Elektrochemie* **61** (1957) 1076—1083.

³ W. HOPPE, Die diffuse Röntgenstreuung an elastischen Wärmewellen in Kristallen als Methode zur Strukturanalyse starrer Atomgruppen (Moleküle): Der pseudoakustische Fall. *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 406—432; Die diffuse Streuung des Anthrachinonmoleküls. *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 433—450.

einer Strukturanalyse von Phyllochlorinester befassen. Die Wahl dieser Substanz war nicht nur aus methodischem Interesse erfolgt. Phyllochlorinester ist ein aus natürlichem Chlorophyll gewonnenes Chlorophyllderivat, welches im Gegensatz zu Chlorophyll in geeigneten Kristallen verfügbar ist und das wegen des Fehlens der langen und strukturell uninteressanten Phytolkette wesentlich atomärmer und in der Molekülstruktur kompakter ist. Im besonderen interessierte die für die Chlorophyllsynthese wesentliche Frage, ob die an den asymmetrischen Atomen des Porphyrinringes in 7,8-Stellung angreifenden C-Atome der Seitenketten *cis*- oder *trans*-Stellung besitzen. Nach stereochemischen Untersuchungen von LINSTEAD ist die *trans*-Stellung der Liganden wahrscheinlich⁴.

Elementarzelle und Raumgruppe

In einer vorangegangenen Untersuchung der diffusen Streuung von Phyllochlorinester des einen von uns⁵ waren Elementarzelle und Raumgruppe bestimmt worden:

monoklin $C_2^2 - P2_1$:

$a = 12,23 \text{ \AA}$	Präzessionsaufnahmen in geeichter Kamera mit
$b = 14,82 \text{ \AA}$	Berücksichtigung der Filmschrumpfung; Genauigkeit
$c = 7,87 \text{ \AA}$	ca. 2 bis 3 ⁰ / ₁₀₀ .
$\beta = 94^\circ 59'$	Berechnete Dichte: 1,202
$Z = 2$	Gemessene Dichte: $1,20_6 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

Bestimmung der Struktur

I. Allgemeines

Der Analysengang war folgender: Zunächst wurden Orientierung und Lage der Porphyrinkerne im Gitter bestimmt. Mit Verwendung dieser Kerne als „schwere Atome“ wurde ein Versuch gemacht, die Lage der Seitenkettenatome durch successive 2-dimensionale Fourier-synthesen festzulegen. Der Porphyrinring enthält 24, und die Seitenketten enthalten insgesamt 15 leichte Atome. Die mittleren Struktur-

⁴ R. P. LINSTEAD, U. EISNER, G. E. FICKEN and R. B. JOHNS, The structure of chlorophyll: New analytical and synthetical evidence. Chem. Soc. Lond. Spec. Publ. **3** (1955) 83–97.

⁵ W. HOPPE, Die Orientierung des aromatischen Ringsystems in Phyllochlorinester. Z. Kristallogr. **108** (1956) 335–340.

faktorbeiträge verhalten sich wie 1,25:1. Der Beitrag der Seitenkette ist also bereits sehr beträchtlich. Wäre die Teilstruktur des Porphyrinringes bekannt und hätte der Kristall ein Symmetriezentrum, so würden aber immerhin nach bekannten Gesetzmäßigkeiten⁶ $\sim 80\%$ der Vorzeichen der wirklichen Struktur durch die Teilstruktur bestimmt sein.

Damit wären dann genügend Vorzeichen der Gesamtstruktur mit den Vorzeichen der Teilstruktur identisch, um eine Fouriersynthese aussichtsreich zu gestalten. In unserem Falle ist zwar die Porphyrinringstruktur („Schweratomstruktur“) zentrosymmetrisch, die Gesamtstruktur aber azentrisch, so daß ihre Vorzeichen nur als Annäherungswerte für die Phasen aufgefaßt werden können. Allerdings setzen diese Formeln das Fehlen von Pseudosymmetrien in der phasenbestimmenden Teilstruktur voraus. Wie man aus der erwähnten Arbeit ablesen kann und wie auch eine Betrachtung nach Fouriertransformprinzipien zeigt, können die Verhältnisse wesentlich verschlechtert werden, wenn z.B. Punkte der Teilstruktur gitterartig angeordnet sind. Die Teilstruktur hat dann in engumgrenzten Bereichen des reziproken Raumes sehr hohes Streuvermögen, dafür ist jedoch das mittlere Streuvermögen in den übrigen Gebieten sehr viel geringer als nach der Wilsonschen Theorie folgt. Es ist verständlich, daß damit z.B. der Verwendung aromatischer Sechseckstrukturen Grenzen gesetzt sind⁷. Im Falle des Porphyrinringes ist zwar keine Anordnung der Atome zu einem Gitter vorhanden, doch zeigt die Fouriertransformierte wegen der Vierzähligkeit und der speziellen Anordnung der Atome sehr starke Nebenmaximastäbe (vgl. Abb. 1), so daß auch hier die phasenbestimmende Kraft geringer ist, als sich nach der Wilsonschen Theorie ergeben würde. Es sei bemerkt, daß sich die Forderungen für die Strukturbestimmung der Teilstruktur und für ihre Anwendung als „Schweratom“ zur Phasenbestimmung der Reststruktur widersprechen: Während charakteristische Maxima der Fouriertransformierten (bzw. der Faltmoleküle) die Anwendung der Fouriertransformmethode, der Methode der diffusen Streuung und der Faltmolekülmethode erleichtern, erschweren sie wegen des geringen mittleren Streuvermögens in den restlichen Gebieten des reziproken Raumes die Strukturbestimmung der übrigen Atome.

⁶ Vgl. z.B. H. LIPSON and W. COCHRAN, The determination of crystal structures. G. Bell and Sons, London, 1953.

⁷ Über diese Zusammenhänge ist eine Arbeit an anderer Stelle in Vorbereitung.

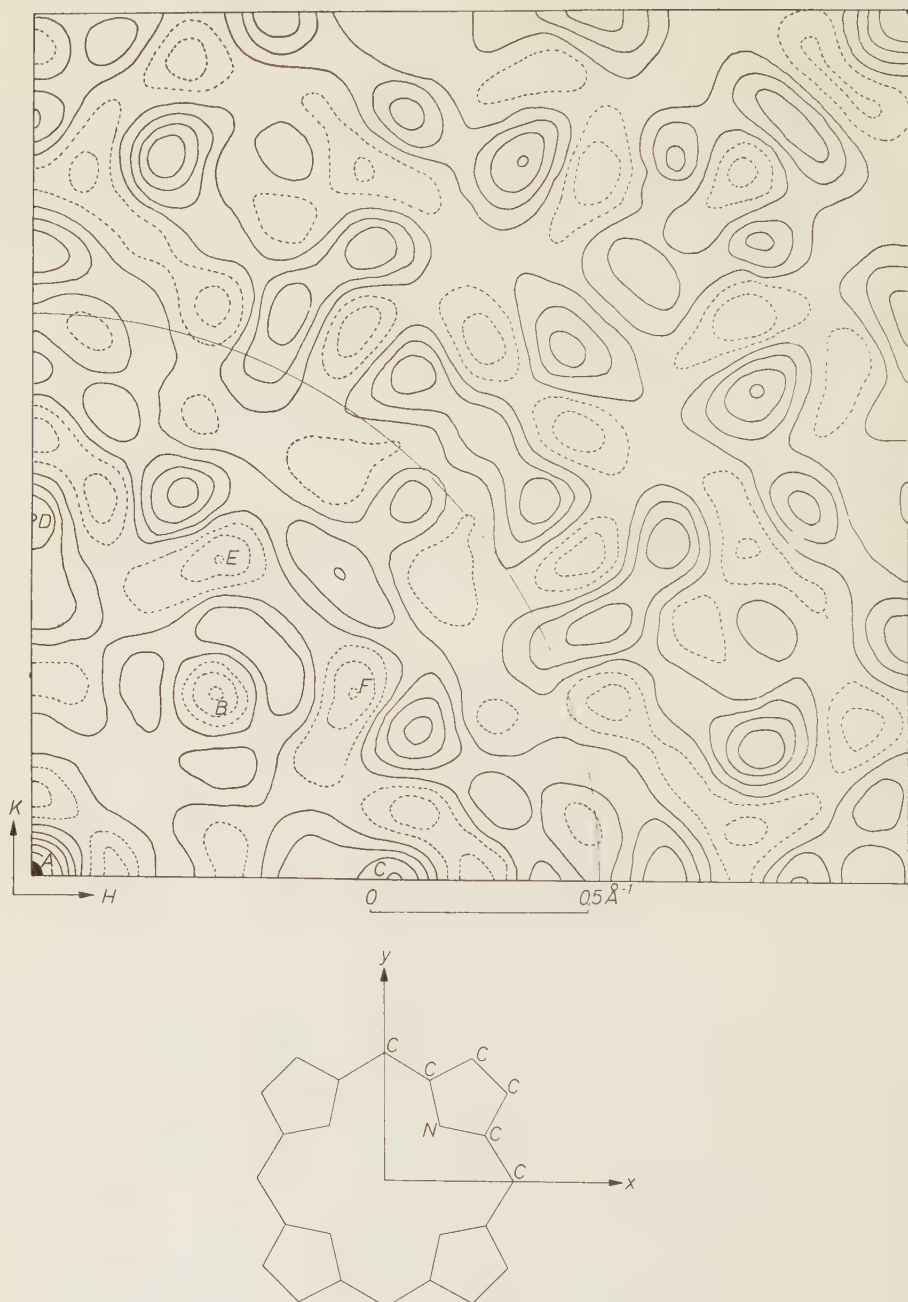


Abb. 1. Fouriertransformierte des Porphyrinringes. Der Kreisbogen zeigt den mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erfaßbaren Bereich.

II. Bestimmung von Orientierung und Lage der Porphyrinringe

1. Orientierungsbestimmung nach der Methode der diffusen Streuung

Von einem von uns war die Orientierung der Ringebene mit der Methode der diffusen Streuung bereits bestimmt worden. Es war also noch die Orientierung in der Ringebene zu bestimmen, wobei diffuse Aufnahmen senkrecht zur Molekülebene aus⁵ ausgewertet wurden (vgl. Abb. 2). Abb. 1 zeigt die Fouriertransformierte des Porphyrinringes⁸.

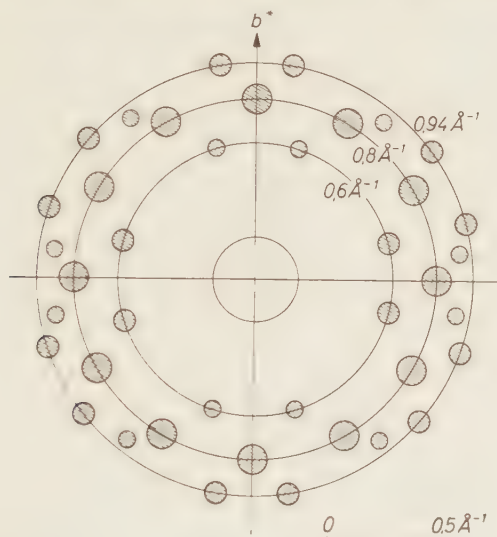


Abb. 2. Schematische Wiedergabe der diffusen Röntgenstreuung einer Weissenbergaufnahme (vgl. Abb. 2 in⁵). Die Orientierung des Kristalls war hierbei so gewählt, daß die Molekülebenen senkrecht zur Projektionsrichtung liegen. Die diffusen Stäbe, die hierbei senkrecht geschnitten werden, sind durch schraffierte Kreise wiedergegeben.

Man beachte die bihexagonale Anordnung der Streumaxima in dem für aromatische Systeme charakteristischen Abstand von $\sim 0,8 \text{ \AA}^{-1}$.

Man beobachtet in Abb. 1 im Bereich der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung fünf Durchstoßgebiete $B-F$ von Nebenmaximastäben, in welchen die Streuamplitude größer ist, als etwa ein Drittel der maximalen Streuamplitude aller 24 Atome des Ringes (in der Abb. 1 höher als die 2. Schichtlinie). Nach⁵ liegen die Ringebenen der beiden Moleküle parallel der b -Achse (also parallel der Schraubenachse) und damit auch

⁸ Die Fourierrechnungen dieser Arbeit wurden mit einem Analoggerät nach W. HOPPE und K. PANNKE, Z. Kristallogr. **107** (1956) 451–463 gerechnet.

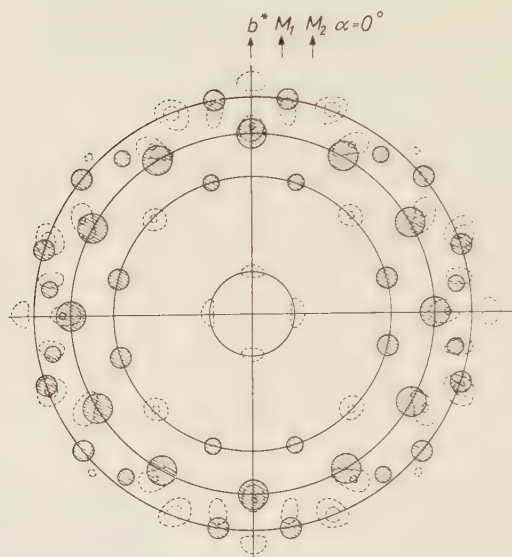


Abb. 3

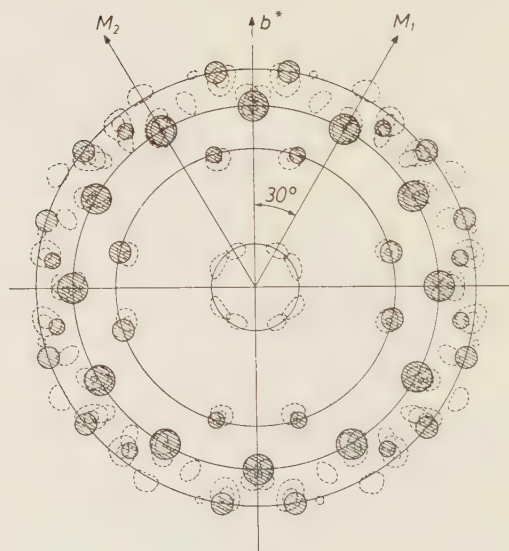


Abb. 4

Abb. 3 und 4. Die Hauptmaxima der Fouriertransformierten (gestrichelt) der beiden Ringe einer Elementarzelle bei einer gegenseitigen Verdrehung von 0° (Abb. 3) und $\pm 30^\circ$ (Abb. 4) gegen b^* mit der diffusen Röntgenaufnahme von Abb. 2 überlagert. Eine bihexagonale Stabanordnung wird bei beiden Orientierungen erhalten, doch werden die übrigen diffusen Stäbe nur in der Orientierung $\pm 30^\circ$ richtig wiedergegeben.

parallel zueinander. Vernachlässigt man nach³ die Phasenzusammenhänge der beiden Fouriertransformierten in der diffusen Streuung, so muß die diffuse Streuung parallel zur Ringebene Spiegelsymmetrie mit b^* als Spiegellinie aufweisen. Abb. 2 zeigt schematisch die Anordnung der diffusen Maxima der auszuwertenden Aufnahme. Besonders auffallend ist die zwölfzählige Anordnung der stärksten Maxima auf dem dritten der vier konzentrischen Kreise von Abb. 2. Ein Vergleich mit Abb. 1 zeigt, daß bereits die Fouriertransformierte eines einzelnen Ringes die gleiche zwölfzählige Anordnung von Streumaxima aufweist; es sind dies die Maxima D, E, F, C . Es kommen daher nur Orientierungen der beiden Porphyrinringe im Kristall in Frage, in welchen die Maxima mit den Lagen der Abb. 2 zusammenfallen. Wegen der Vierzähligkeit des Ringes sind dies nur zwei Orientierungen, welche durch die Winkel α der K -Achse von Abb. 1 (welche der Y -Achse des Ringes in Abb. 1 entspricht) angegeben werden sollen. Die Winkel α der beiden Ringe können entweder 0° (Parallelanordnung der Ringe in der Ringebene) oder $\pm 30^\circ$ sein. Abb. 3 und Abb. 4 zeigen diese Überlagerungen der Fouriertransformierten im Vergleich mit dem Diagramm der Abb. 2: die Orientierung mit $\alpha = \pm 30^\circ$ gibt die experimentelle Verteilung gut wieder, während $\alpha = 0^\circ$ auszuschließen ist.

2. Bestimmung der Orientierungs- und Translationsparameter aus P_{xz} und P_{xy} mit der Faltmolekülmethode

Die so bestimmte Orientierung wurde mit der Faltmolekülmethode² in den zugespitzten Pattersonprojektionen P_{xz} und P_{xy} nachgeprüft. Abb. 5 zeigt P_{xz} . Da die Ringe in dieser Projektion zur Projektionsebene senkrecht stehen, werden die Atome jedes Ringes in Linien projiziert. Nach einer früheren Arbeit des einen von uns² läßt sich die Faltmolekülstruktur eines Molekulkristalls am einfachsten auf folgende Weise ableiten: Man teile den Strukturfaktor F eines Kristalles in die von den Molekeln (n = Zahl der Molekeln im Kristall) in richtiger Orientierung (aber mit beliebigen „molekularen“ Ursprüngen) herrührenden Anteile $F_1, F_2 \dots F_n$ auf.

Dann ist

$$F = \sum_j^n F_j e^{2\pi i (\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)}$$

(\mathbf{r}_j sind die Ortsvektoren der molekularen Ursprünge im Kristall). Es folgt für das Strukturfaktorquadrat der Ausdruck:

$$FF^* = \sum_j^n \sum_{j'}^n F_j F_{j'}^* e^{2\pi i (\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}))} \quad ,$$

in welchem FF^* durch eine Doppelsumme von Produkten von Teilstrukturfaktoren F_j dargestellt ist. Man kann nach² zeigen, daß diesem Ausdruck im direkten Raum eine Faltstruktur von molekularen Faltprodukten $\widehat{\varrho_j \varrho_j^*}$ (ϱ_j seien Molekülteilstrukturen des Kristalls

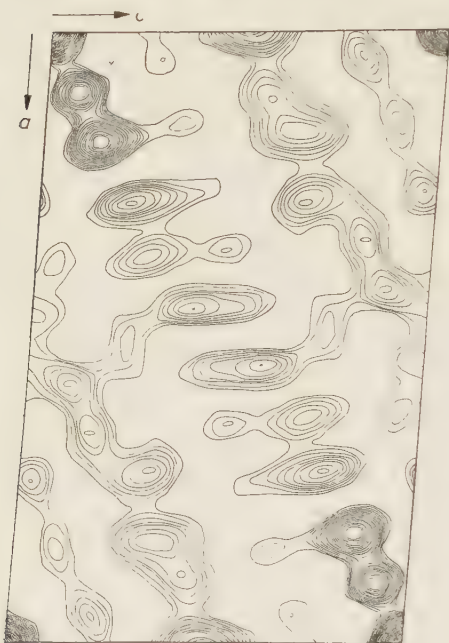


Abb. 5. Zugespitzte Pattersonsynthese P_{xz} von Phyllochlorinester

bezogen auf diesen beliebigen Ursprung) sei $F_{m(h0l)}$; der Teilstrukturfaktor des anderen (enantiomorphen) Moleküls ist dann $F_{m(h0l)}^*$. Dann kann der Kristallstrukturfaktor in dieser Projektion geschrieben werden als:

$$F_{(h0l)} = F_{m(h0l)} e^{2\pi i (hx_0 + ky_0)} + F_{m(h0l)}^* e^{-2\pi i (hx_0 + ky_0)}$$

(x_0, y_0 sind die Koordinaten des Molekülsprungs).

In die Pattersonreihe gehen die Quadrate $F_{(h0l)} \cdot F_{(h0l)}^*$ ein, die unter Benutzung des soeben abgeleiteten Ausdruckes für $F_{(h0l)}$ gleich sind:

$$\begin{aligned} F_{(h0l)} \cdot F_{(h0l)}^* &= 2F_{m(h0l)} F_{m(h0l)}^* + F_{m(h0l)}^2 e^{2\pi i [h2x_0 + k2y_0]} \\ &\quad + F_{m(h0l)}^{*2} e^{2\pi i [h(-2x_0) + k(-2y_0)]} \end{aligned}$$

bezogen auf die „molekularen“ Ursprünge, ϱ_j^* die entsprechenden enantiomorphen Strukturen) entspricht, welche mit den Ortsvektoren $r_j - r_{j'}$ in der Pattersonstruktur aufgehängt sind. Nach² kann man diesen Zusammenhang sowohl zu einer Orientierungsparameter- wie auch zu einer Translationsparameterbestimmung von Molekülen (oder Atomgruppen in Molekülen) in Kristallen ausnutzen.

In unserem Fall enthält die b -Projektion zwei Moleküle, die durch ein Symmetriezentrum verbunden sind. Man wählt einen beliebigen Molekülsprung, z. B. den Schwerpunkt des Porphyrinringes. Der Teilstrukturfaktor dieses Moleküls im Kri-

Die Pattersonstruktur $\widehat{Q_{x,z}} Q_{x,z}^*$ besteht also aus einem gleichindizierten Faltmolekül $\widehat{Q_{m,xz}} Q_{m,xz}^*$, das mit doppeltem Gewicht den Ursprung der Pattersonstruktur besetzt und aus zwei zueinander enantiomorphen

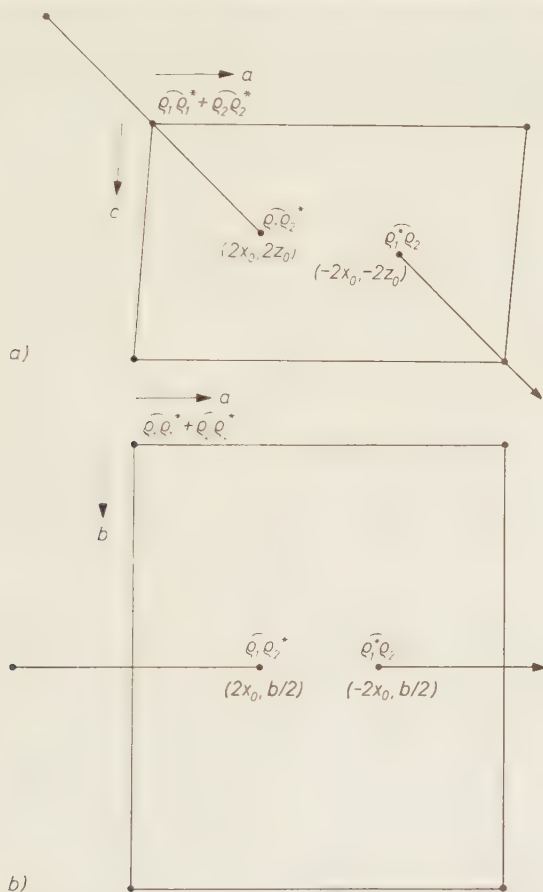


Abb. 6. Geometrische Darstellung der Faltmolekülpunktlagen in $C_3^2-P2_1$ bei Projektion auf (010) und (001). Für die in Fig. 6a projizierten Q_1 und Q_2 gilt wegen des Symmetriezentrums zusätzlich: $Q_{1, \text{proj.}} = Q_{2, \text{proj.}} = Q_{m,xz}$; $Q_{1, \text{proj.}}^* = Q_{2, \text{proj.}}^* = Q_{m,xz}^*$ (vgl. auch Abb. 7a)

gleichindizierten Faltmolekülen $\widehat{Q_{m,xz}} Q_{m,xz}$ bzw. $\widehat{Q_{m,xz}^*} Q_{m,xz}^*$ mit den Koordinaten $2x_0, 2z_0$ bzw. $-2x_0, -2z_0$. Es ist empfehlenswert, die Faltmolekülpunktlage geometrisch zu veranschaulichen (vgl. Abb. 6a).

In unserem Fall kann allerdings die Faltmolekülmethode nicht auf das gesamte Molekül, sondern nur auf das Ringsystem angewandt werden. Diese Vernachlässigung der durch die Seitenketten bedingten

zusätzliche Strukturierung der Patterson setzt natürlich voraus, daß die Ringfaltmoleküle genügend charakteristisch geformt sind, um in der Patterson erkannt werden zu können. Da sich der Ring in der b -Projektion als Linie projiziert, müssen auch seine gleichindizierten Faltmoleküle Linien sein. In Abb. 7 ist daher neben der aus Abb. 6a folgenden Faltmolekülpunktlage auch die Gestalt der Faltmoleküle durch Pfeile angedeutet. Die linienförmige Anordnung der Pattersonmaxima in Abb. 5 (insbesondere in der Umgebung des Ursprungs) läßt

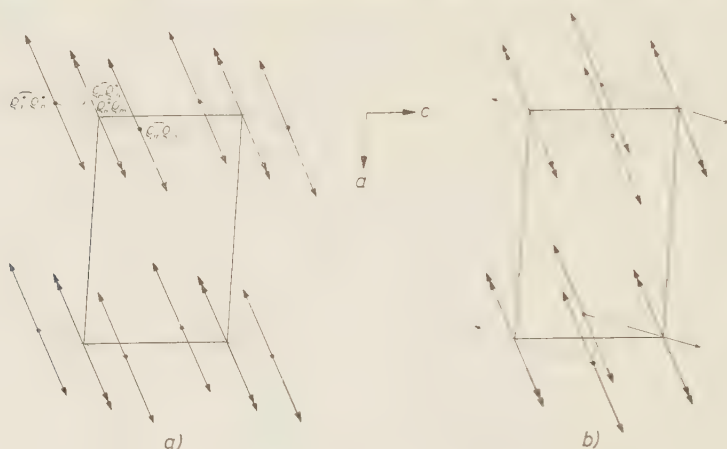


Abb. 7. Geometrische Darstellung der Faltmolekülpunktlage in (010). Die Faltmoleküle haben die Punktlagen $(0,0)$ und $\pm (2x_0, 2z_0)$. Die linienförmigen Faltmoleküle sind durch Pfeile angedeutet. Die Pattersonprojektion von Abb. 5 zeigt, daß die beiden translationsabhängigen Faltmoleküle $\widehat{Q_m Q_m}$ und $\widehat{Q_m^* Q_m^*}$ ähnlich wie in Abb. 7b nahezu zusammenfallen.

die Ähnlichkeit mit Abb. 7b leicht erkennen und gestattet die Kontrolle des in⁵ bereits aus der diffusen Streuung bestimmten Winkels [28° gegen die Ebene (001)] der Ringebenen.

Nicht ganz so einfach gestaltet sich die Bestimmung der Translationsparameter in dieser Projektion. Ohne Schwierigkeiten kann zunächst der Normalabstand der Ringe von der Schraubenachse nach dem Schema von Abb. 7 bestimmt werden. Man erkennt aus der elliptischen Gestalt von Maximas, daß die gleichindizierten Faltmoleküle $\widehat{Q_m Q_m}$ bzw. $\widehat{Q_m^* Q_m^*}$ ⁹ nach Abb. 7b sich teilweise überdecken. Der Normalabstand vom Ursprung beträgt damit $\sim 3,4 \text{ \AA}$ (bzw., wenn der

⁹ Im allgemeinen sind Faltmoleküle, welche nicht den Ursprung besetzen, gemischtindiziert. Entsprechend der vorliegenden Raumgruppe treten hier aber gleichindizierte Faltmoleküle auf.

Ursprung in die zweite Schraubenachsenschar gelegt wird, $\sim 3,7 \text{ \AA}$). Hingegen kann der Abstand der Ringschwerpunkte in Richtung der Ringebenenprojektionen nicht mit gleicher Sicherheit bestimmt werden. Der Grund hierfür liegt ganz analog wie bei der Diskussion der Pseudohomometrie in Triphenylen¹⁰ im periodischen Charakter der zur Translationsbestimmung verwendeten Faltmoleküle. Abb. 8b zeigt

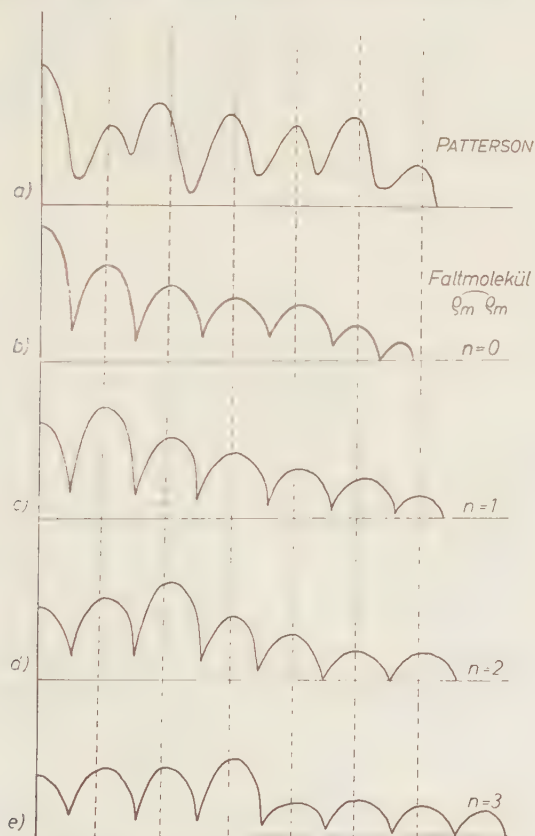


Abb. 8. Vergleich der Pattersonprojektion P_{xz} mit einigen Faltmolekülüberlagerungen zur Bestimmung der Translationsparameter. Abb. 8a zeigt einen Schnitt durch die Pattersonstruktur am Ort der translationsbestimmenden Faltmoleküle. Abb. 8b zeigt die Darstellung des Ringfaltmoleküls $\varrho_m \varrho_m$ bei Projektion auf (010). Abb. 8c–e zeigen Überlagerungen der Ringfaltmoleküle für $n = 1, 2, 3$. (Abb. 8b entspricht $n = 0$).

¹⁰ W. HOPPE, Bestimmung der Orientierung der Hämingruppe in Myoglobin mit Röntgenmethoden. Vortrag Sektion für Kristallkunde, Würzburg (1958), vgl. Physik. Verh. 9 (1958) 122.

eine Darstellung des Ringfaltmoleküls $\widehat{Q_m Q_n}$ in b -Projektion. Da sich die atomaren Maxima des Ringes zwar nicht genau, aber doch mit deutlichen Häufungsstellen überlagern, besitzt der Kurvenzug der Abb. 8b — welcher die Punktdichte des Faltmoleküls anzeigt — sechs ca. gleichabständige Maxima.

Abb. 8a zeigt einen Schnitt durch die Pattersonstruktur am Ort der translationsbestimmenden Faltmoleküle (etwas schematisiert, um die geringe gegenseitige Verschiebung der Molekülebenen [vgl. Abb. 7b] auszugleichen). Sie zeigt ebenfalls eine periodische Anordnung in ungefähr gleichem Abstand wie im oberen Bild. Es ist also erforderlich, daß die Maxima der Faltmoleküle einander überlagern. Damit ist im Prinzip eine „pseudohometrische“ Reihe von Parametern möglich, welche durch die Gleichung

$$2p = np_0$$

(n ist eine ganze Zahl, p_0 ist die Gitterkonstante der Periodizität; in unserem Falle $p_0 = \sim 1,25 \text{ \AA}$) wiedergegeben werden (vgl. auch¹⁰). Die weiteren Kurvenzüge in Abb. 8 zeigen solche Überlagerungen für $n = 1, 2, 3$. Durch Vergleich mit dem Pattersonzug erkennt man, daß $n = 0$ am wahrscheinlichsten ist, daß aber bei Berücksichtigung der doch recht erheblichen Anzahl von Seitenkettenatomen und der durch sie bewirkten unbekannten Verzerrungen der Pattersonkurve auch $n = 1$, vielleicht auch $n = 2$ nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Werte von $n \geq 3$ sind hingegen wegen der immer weiter außen anzuordnenden Maxima auszuschließen.

Aus methodischem Interesse haben wir in dieser Projektion auch die Faltquotientenmodifizierung², sowie die Translationsparameterbestimmung nach der Fouriertransformmethode nach dem Verfahren von TAYLOR¹¹ versucht. Auch diese Verfahren ergaben keine eindeutigen Lösungen.

Es mag noch bemerkt werden, daß diese Mehrdeutigkeiten lösbar wären, wenn das ganze Molekül in die Faltmoleküldiskussion eingegeben werden könnte. Man könnte dann auch die feineren Züge der Pattersonstruktur zur Deutung mit heranziehen.

Wesentlich günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Diskussion in der Projektion P_{xy} vorgenommen wird; Abb. 9 zeigt P_{xy} . Da die Ringe mit dem relativ kleinen Winkel von 28° gegen die

¹¹ C. H. TAYLOR, A method of determining the relative positions of molecules using Fourier-transform principles. Acta Crystallogr. **7** (1954) 757—763.

Projektionsebene geneigt sind, werden sie (bzw. ihre Faltmoleküle) nahezu unverzerrt dargestellt.

Die Faltmolekülpunktage für P_{xy} ergibt sich aus einer ähnlichen Rechnung wie für P_{xz} .

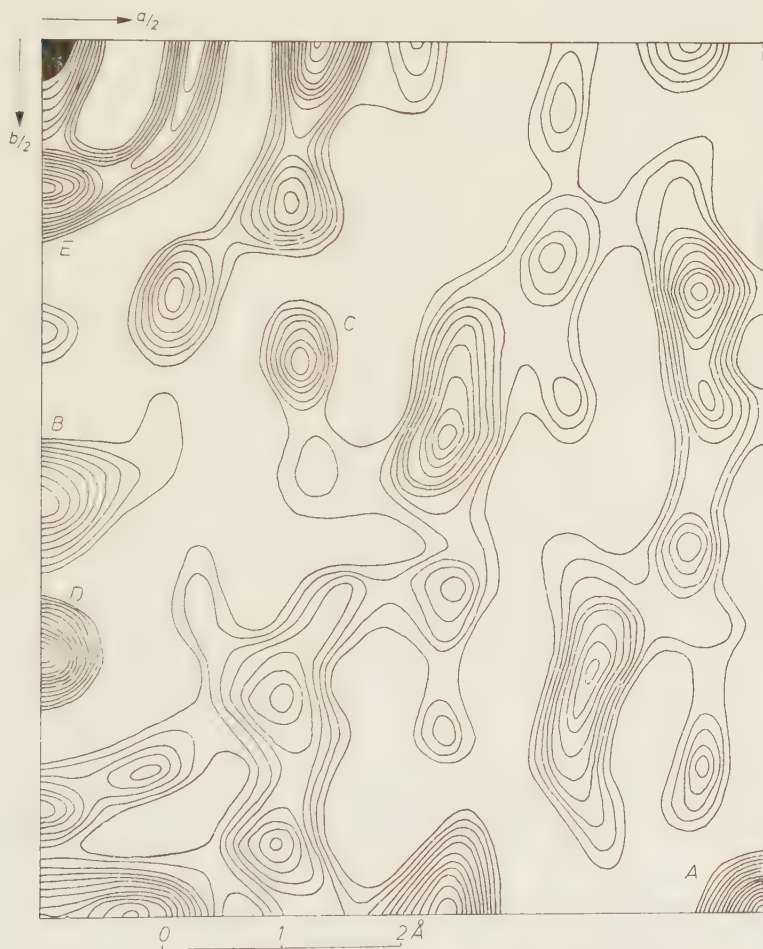


Abb. 9. Zugespitze Pattersonprojektion P_{xy} von Phyllochlorinester

Es seien $F_{1(hk0)}$ die Teilstrukturfaktoren für die c -Projektion eines der beiden Ringe (Seitenketten vernachlässigt), bezogen auf seinen Schwerpunkt, $F_{2(hk0)}$ die entsprechenden Teilstrukturfaktoren für den anderen Ring, wieder bezogen auf seinen Schwerpunkt. Da die beiden

Moleküle im Kristall durch eine Schraubenachse miteinander verbunden sind — welche in der c -Projektion zu einer Gleitspiegelebene wird —, besteht zwischen beiden, den Teilstrukturfaktoren $F_{1(hk0)}$ und



Abb. 10. Gleichindiziertes Faltmolekül $\widehat{\varrho_1\varrho_1}^*$ des Porphyrinringes. (Pattersonstruktur des Porphyrinringes). Zur Konstruktion vgl. ².

$F_{2(hk0)}$ zugrunde liegenden Ringprojektionen, Spiegelsymmetrie. Für den Gesamtstrukturfaktor $F_{(hk0)}$ folgt dann

$$F_{(hk0)} = F_{1(hk0)} e^{2\pi i [hx_0 + ky_0]} + F_{2(hk0)} e^{2\pi i [h(-x_0) + k(\frac{1}{2} + y_0)]}.$$

Die Strukturfaktorquadrate haben die Form

$$\begin{aligned} F_{(hk0)} \cdot F_{(hk0)}^* &= F_{1(hk0)} \cdot F_{1(hk0)}^* + F_{2(hk0)} \cdot F_{2(hk0)}^* \\ &\quad + F_{1(hk0)} F_{2(hk0)}^* e^{2\pi i (h \cdot 2x_0 - k \frac{1}{2})} \\ &\quad + F_{2(hk0)} F_{1(hk0)}^* e^{-2\pi i (h \cdot 2x_0 - k \frac{1}{2})}. \end{aligned}$$

Die aus diesen Gliedern gebaute Pattersonprojektion enthält diesmal neben gleichindizierten Faltmolekülen $\widehat{q_1 q_1^*}$, $\widehat{q_2 q_2^*}$ welche im Pattersonnullpunkt liegen, auch gemischtindizierte Faltmoleküle¹² mit den Parametern $2x_0$, $1/2$ und $-2x_0$, $1/2$. Allgemeine y -Parameter treten wegen des längs der Schraubenachse frei wählbaren Ursprungs in der Faltstruktur nicht auf; die Ringtranslationen der Elementarzelle werden durch x_0 , z_0 eindeutig festgelegt. Abb. 6b zeigt die geometrische Veranschaulichung der Faltmolekülpunktlagen mit den Faltmolekülen (q_{1c} bzw. q_{2c} seien die beiden Molekülprojektionen entlang c)

$$\widehat{q_{1c} q_{1c}^*}; \widehat{q_{2c} q_{2c}^*} \quad (\text{gleichindiziert}) \text{ und} \\ \widehat{q_{1c} q_{2c}^*}; \widehat{q_{1c}^* q_{2c}} \quad (\text{gemischtindiziert}).$$

Die Konstruktion der gleichindizierten Faltmoleküle ist nach² ohne Kenntnis der Orientierung möglich. Fig. 10 zeigt $\widehat{q_1 q_1^*}$. Dieses Faltmolekül — das in diesem Spezialfall gleich der Pattersonstruktur des Porphyrinringes ist — besitzt die gleiche Vierzähligkeit wie der Ring und zeigt einige sehr starke Maxima. Für eine erste Orientierung eignen sich gut die 4-zähligen Maxima auf den Koordinatenachsen, die nur bei einer Neigung der Moleküle von $\alpha = \pm 30^\circ$ gegen die b -Achse eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Zentralteil der Pattersonstruktur in Abb. 9 ergeben. Beachtet man noch die teilweise Überlagerung mit den Faltmolekülen der Nachbarzellen, so wird die Pattersonstruktur in einem Bereich von ca. 6 \AA um den Ursprung gut wiedergegeben. Abb. 11 zeigt die beiden Faltmoleküle bei einer Verdrehung von $\pm 30^\circ$ überlagert und unter Berücksichtigung der Beiträge der Nachbarzellen.

Die so festgelegte Orientierung der Moleküle in der Elementarzelle erlaubt nun die Konstruktion der gemischtindizierten Faltmoleküle zur Ermittlung der Translationsparameter. Abb. 12 zeigt $\widehat{q_1 q_2^*}$ — das identisch ist mit $\widehat{q_2 q_1^*}$ —, das ebenfalls die Vierzähligkeit des

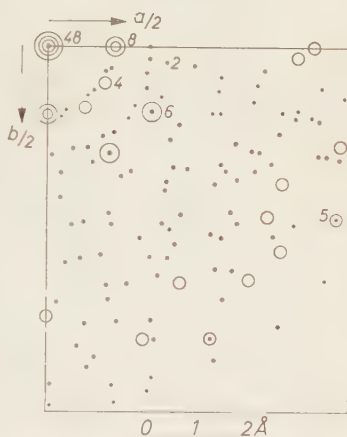


Abb. 11. Überlagerung der beiden gleichindizierten Faltmoleküle ($\widehat{q_1 q_1^*}$) $_{\alpha} = +30^\circ$ + ($\widehat{q_2 q_2^*}$) $_{\alpha} = -30^\circ$ in der Elementarzelle in (001) bei einer gegenseitigen Verdrehung von $\pm 30^\circ$ im Ursprung. Die Beiträge der Faltmoleküle der Nachbarzellen sind mit einbezogen.

¹² P_{xz} hatte nur gleichindizierte Faltmoleküle enthalten.

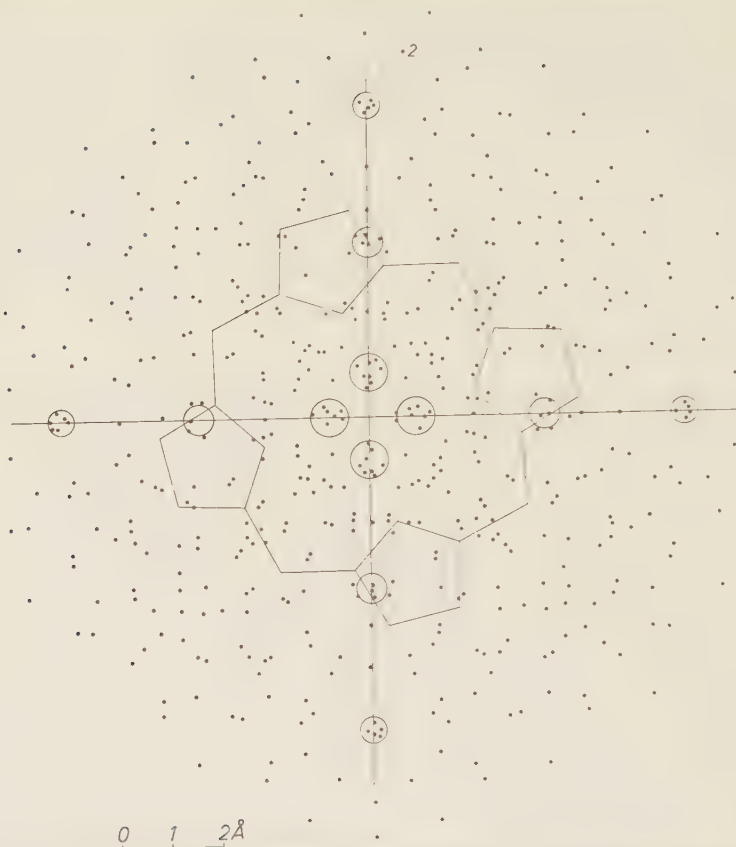


Abb. 12. Gemischtindiziertes Faltmolekül $(\varrho_1\varrho_2^*)_{\alpha=30^\circ}$ des Porphyrinringes bei einer Orientierung von 30° gegen b



Porphyrinringes zeigt, im Gegensatz zu den gleichindizierten Faltmolekülen jedoch keine sehr ausgeprägten Maxima aufweist. Abb. 13 zeigt $\varrho_1\varrho_2^*$ unter Berücksichtigung der Beiträge der Nachbarzellen.

Man kann Faltmoleküle auch durch Fourierreihen berechnen; diese Art der Darstellung ist den — allerdings schneller verfügbaren —

Abb. 13. $(\varrho_1\varrho_2^*)_{\alpha=30^\circ}$ unter Berücksichtigung der Beiträge der Nachbarzellen

Punktstrukturen nach² überlegen, da durch die räumliche Ausdehnung der Faltmolekülmaxima die endliche Auflösung der Pattersonstruktur wegen Reihenbegrenzung usw. berücksichtigt werden kann. Abb.11a und Abb.13a zeigen mit Fourierreihen berechnete gleich- und gemischtindizierte Faltmoleküle, welche den Punktstrukturen

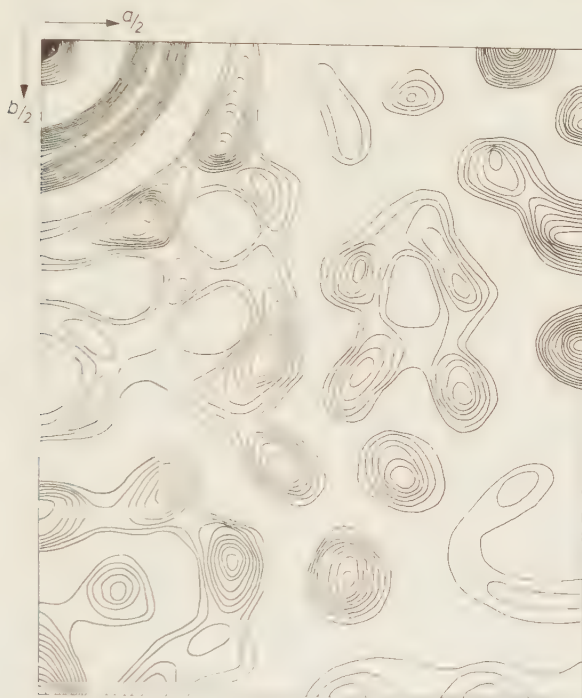


Abb.11a. $(\varrho_1\varrho_1^*)_{\alpha=+30^\circ} + (\varrho_2\varrho_2^*)_{\alpha=-30^\circ}$ berechnet mit Fourierreihen. Die Koeffizienten sind der Fouriertransformierten des Porphyrinringes in richtiger Orientierung entnommen; die Anzahl der Glieder ist in Übereinstimmung mit der Pattersonstruktur.

von Abb.11 und Abb.13 entsprechen. Das in Abb.13a wiedergegebene gemischtindizierte Faltmolekül erlaubt aus der Faltmolekülpunktlage $2x_0$, $1/2$ und $-2x_0$, $1/2$ die Translationsparameter durch Verschieben parallel zur a -Achse zu bestimmen. Hierbei ergibt sich für $x_0 = 0$ eine befriedigende Wiedergabe aller Pattersonmaxima (man beachte besonders die Maxima A-I, B-II, C-III und D in Faltmolekül und Pattersonstruktur. Die Maxima D und E, die mit Maximas aus den gleichindizierten Faltmolekülen zusammenfallen, erklären

feinere Züge der Pattersonstruktur). Die Translationsbestimmung in dieser Projektion ist sehr sicher (trotz der Vernachlässigung der Seitenketten), da die Faltmoleküle zwar sehr charakteristische Maxima, aber keine störenden Periodizitäten zeigen.



Abb. 13a. $(\varrho_1 \varrho_2^*)_{\alpha=30^\circ}$ berechnet mit Fourierreihen analog Abb. 11a

Wir erhalten somit für die beiden Moleküle folgende Parameter:

	Molekül I	Molekül II
x_0	0	0
y_0	$\frac{1}{2}$	0
z_0	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$
α	$+30^\circ$	-30°

Die Projektion (010)

In dieser Projektion werden die porphyrinähnlichen Ringe als Linien abgebildet. Benutzt man diese Ringprojektionen als „schwere Atome“ für die Bestimmung der Vorzeichen dieser (zentrischen)

Projektion, so wird wegen der ungefähren Halbierung der c -Achse nur etwa die Hälfte der Vorzeichen genügend sicher bestimmt. Man kann daher nicht nur wegen Überlappungen, sondern auch wegen dieser

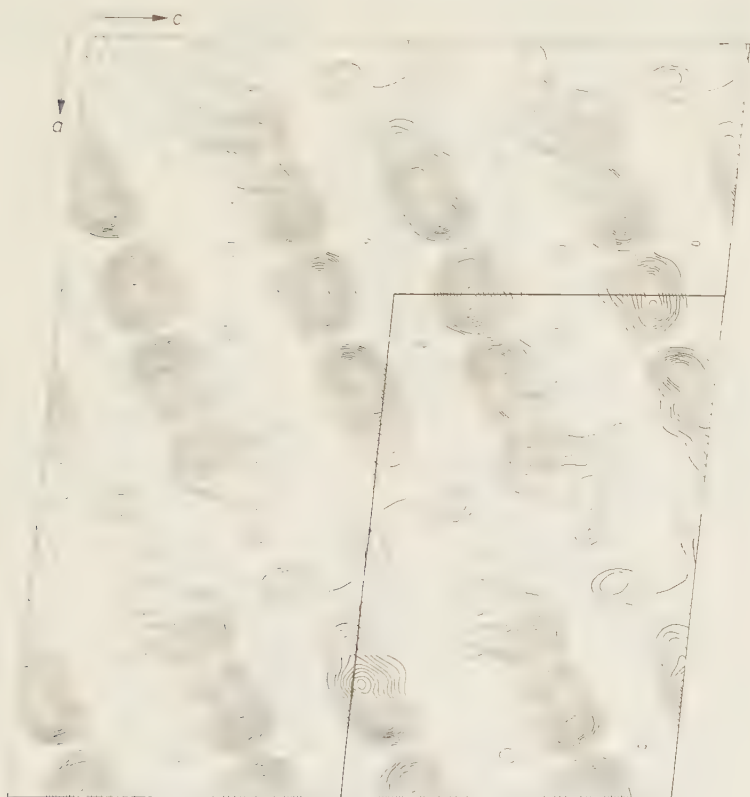


Abb. 14. Fourierprojektion von Phyllochlorinester auf (010) dargestellt in einem größeren Bereich. Die Elementarzelle ist eingetragen. Man erkennt die schichtartige Aneinanderreihung der Moleküle senkrecht auf (010). Zwischen den Molekülen ist kein Streuvermögen zu beobachten (in Übereinstimmung mit dem zwischenmolekularen van der Waalschen Abstand von 3,6 Å), während an den Enden nicht mehr auflösbare Maxima von zwei benachbarten Molekülen zusammenlaufen, die den Seitenketten zuzuordnen sind.

Phasenunbestimmtheiten keine sicheren Auskünfte über die Seitenkettenanordnung erwarten. Abb. 14 zeigt eine entsprechende Fourier-Projektion, die die Anordnung der Porphyrinringe deutlich erkennen läßt.

Die Projektion auf (001)

In dieser Projektion liegen die Porphyrinringe mit kleinem Winkel gegen die Projektionsebene geneigt; auch sind nur wenige

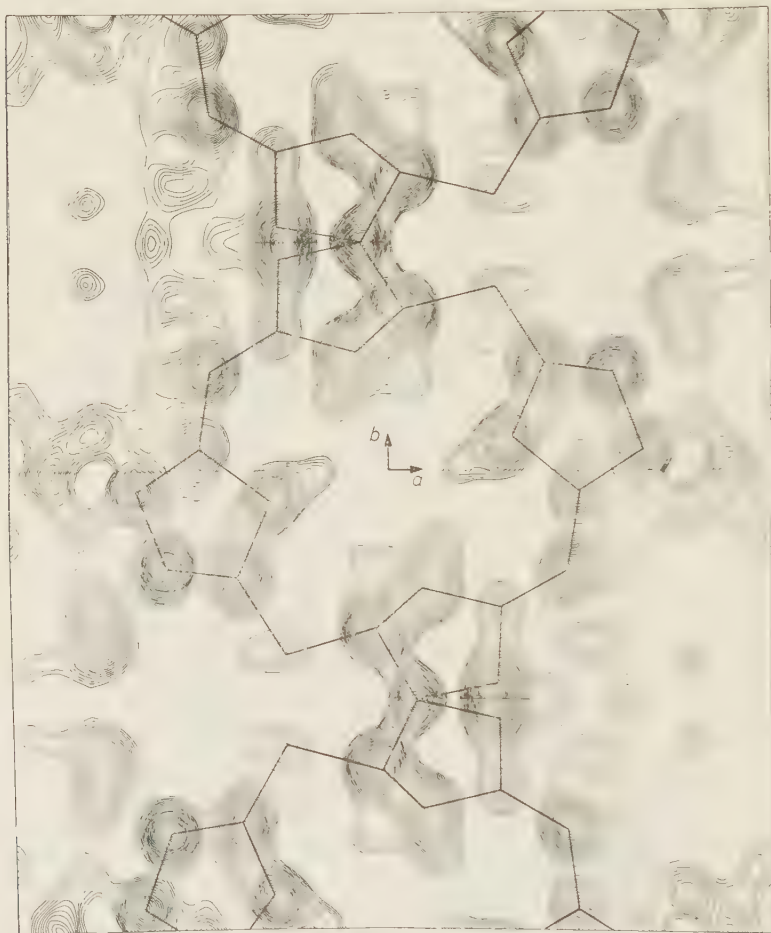


Abb. 15. Zentrosymmetrische Fourierprojektion von Phyllochlorinester auf (001) mit den aus der Fouriertransformierten des Porphyrinringes ermittelten Vorzeichen. Die Porphyrinringe können deutlich erkannt werden. Die darüber hinaus erkennbaren Bereiche hoher Dichte geben Hinweise zur Lage der Seitenketten.

Überlagerungen von Atommaxima zu erwarten. Die Phasenbestimmung in dieser nichtzentrosymmetrischen Projektion ist daher von besonderem Interesse.

Würde der Porphyrinring keine Seitenketten enthalten, so wäre der Kristall — und damit auch die Projektion (001) — zentrosymmetrisch (Raumgruppe $P2_1/m$). Eine Berechnung mit den, aus der Porphyrinringstruktur ermittelbaren Vorzeichen liefert daher eine Näherung der Struktur mit einem falschen Symmetriezentrum. Abb.15

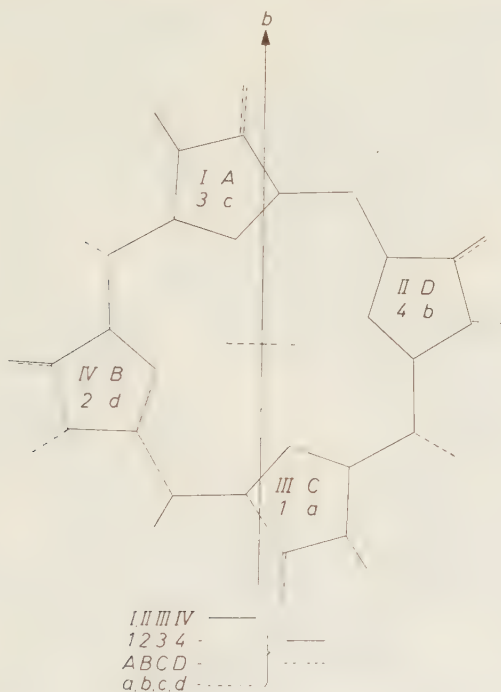


Abb.16. Für den Ansatz der Seitenkettenatome am Porphyrinring gibt es vier verschiedene Anordnungen, die durch die Bindungsstriche ausgezogen, punktiert, strichliert und strichpunktirt gekennzeichnet sind. Vernachlässigt man zunächst die stereoisomeren Formen der in 7,8-Stellung an den asymmetrischen C-Atomen ansetzenden Gruppen, so verbleiben grundsätzlich nur zwei Anordnungen, denn die Anordnungen ausgezogen-punktiert, bzw. strichliert-strichpunktirt werden nun gleichwertig.

zeigt die entsprechende Fouriersynthese, in welcher die Porphyrinringe erkannt werden können, welche aber gleichzeitig durch Bereiche hoher Dichte Hinweise zur Lage der Seitenketten zu geben vermag.

Nach Abb.5 haben parallele gleichwertige Porphyrinringe einen Normalabstand von 7,24 Å; die durch die Schraubenachse wiederholten Porphyrinringe schieben sich nun mit einem Pyrrolring etwas

zwischen diese Porphyrinpakete, wobei an den Überschiebungsstellen (entlang der *b*-Achse) Ebenenabstände von ca. $\frac{7,2}{2}$ Å auftreten, also Abstände von der Größenordnung des Graphitebenenabstandes. Nun

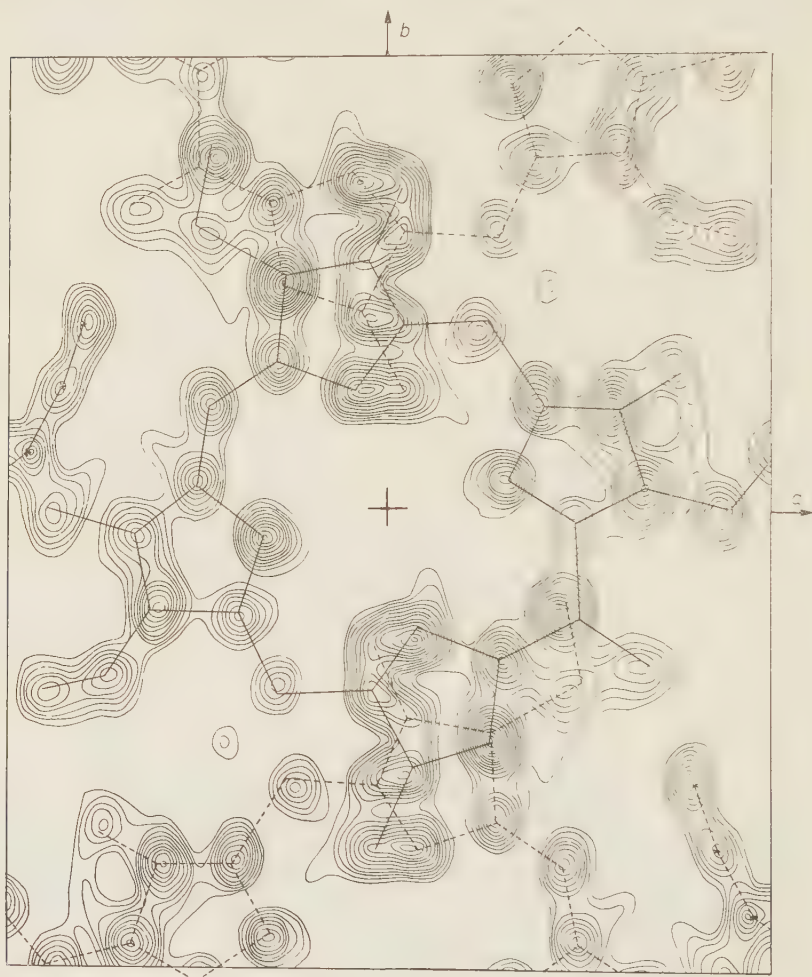


Abb. 17. Azentrische Fouriersynthese einer der nach Abb. 16 möglichen Anordnungen (Modell A) mit Annahme von weiteren Seitenkettenatomen nach hohen Elektronendichtengebieten der Abb. 15 und sterischen Kriterien

greifen aber entsprechend der Formel der Molekel Seitenketten an den Pyrrolringen an. Es ist sofort klar, daß nur Seitenketten, die *in* der Ringebeane liegen, zwischen Porphyrinringen Platz finden können.

An den Überschiebungsstellen können daher nur der mit einer Methyl- und einer Vinylgruppe besetzte Pyrrolring und der diagonal gegenüberstehende mit einem Wasserstoffatom und einer Methylgruppe besetzte Pyrrolring angeordnet sein, während die mehr Platz

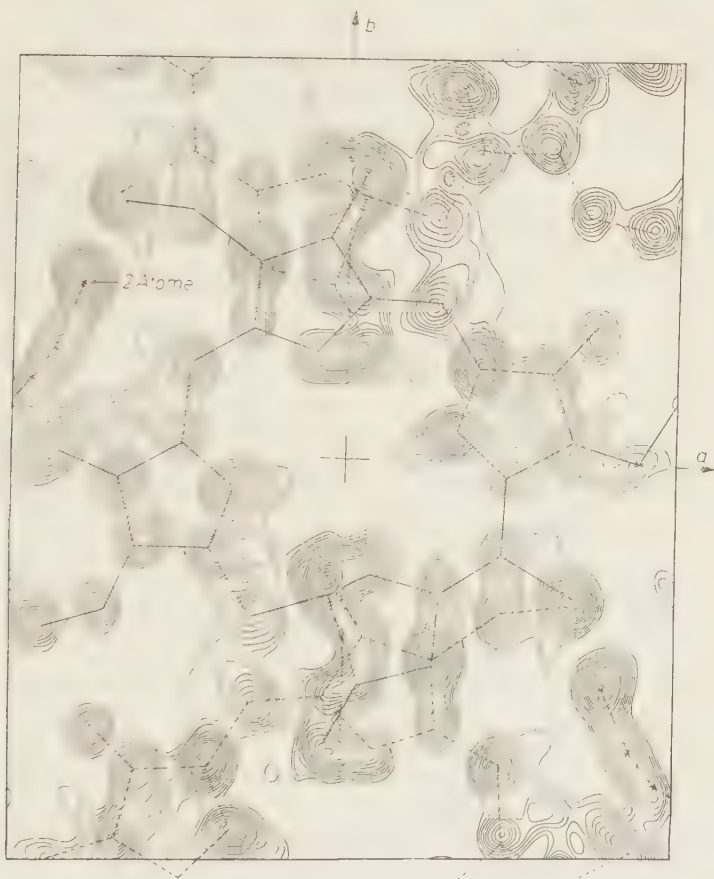


Abb. 18a. Verbessertes Modell nach Abb. 17

beanspruchenden Äthyl- und insbesondere die Propionsäuremethylestergruppe an den restlichen Pyrrolringen angreifen und damit die Lücken der Porphyrinringstruktur besetzen müssen. Man kann zeigen, daß es für den Ansatz der ersten Seitenkettenatome dieser Gruppen grundsätzlich nur zwei Möglichkeiten gibt, wenn man zunächst *nicht* zwischen den Stereoisomeren unterscheidet (vgl. Abb. 16).

Wir haben versucht, mit Berücksichtigung dieser beiden Möglichkeiten und mit Modelldiskussion der räumlichen Anordnungen in einer Serie von successiven Fouriersynthesen zu einer befriedigenden Struktur zu gelangen. Die Abb. 17 bis 19 (Abb. 19a u. 19b, S. 130 u. 131) zeigen

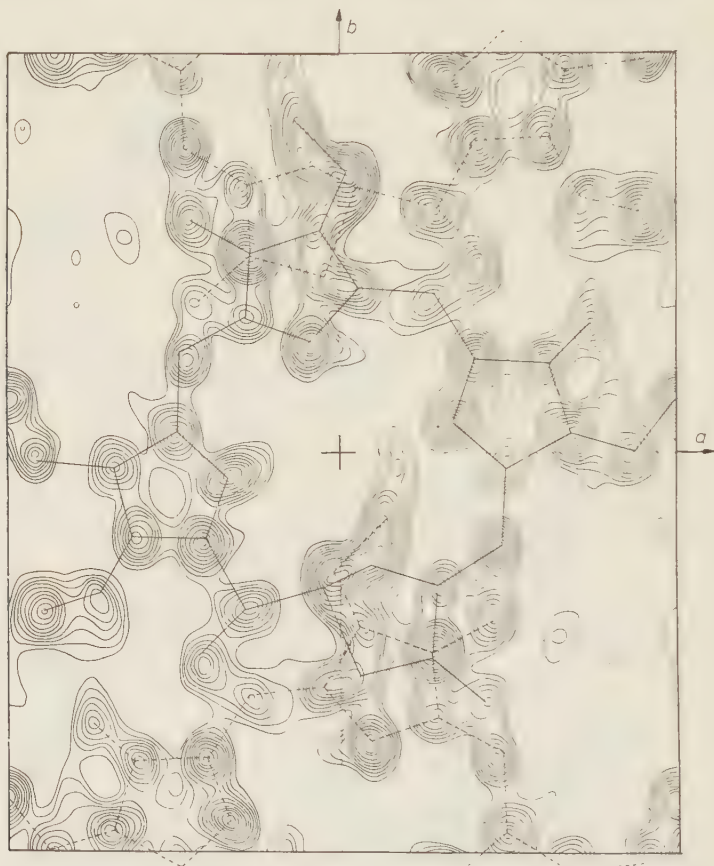


Abb. 18b. Azentrische Fourier-Synthese der anderen, nach Abb. 16 möglichen Seitenkettenanordnung (Modell B) mit den Ringparametern von Abb. 18a. Die Fouriersynthese zeigt — insbesondere innerhalb des Porphyrinringes — starke Unregelmäßigkeiten, so daß wir uns in der weiteren Strukturdiskussion auf Modell A beschränkt haben

eine Serie solcher Fouriersynthesen, die hier im einzelnen nicht diskutiert werden sollen. Weitaus am wahrscheinlichsten erscheint die Struktur nach Abb. 19b, in welcher allerdings die Lage eines Sauerstoffatoms und einer CH_3 -Gruppe noch nicht endgültig festgelegt werden konnte.

Für dieses Modell wird auch in Abb. 20 ein Vergleich der Strukturfaktoren absolutwerte¹³ (mit Vernachlässigung der erwähnten beiden Seitenkettenatome) gezeigt. Wir haben aber noch keinen Versuch unternommen diese Struktur zu verfeinern, da wir erst die Ergebnisse einer inzwischen begonnenen 3-dimensionalen Auswertung abwarten wollen. Diese wird zweifellos eine sehr viel größere Sicherheit für die Festlegung einzelner Seitenkettenatome dieser doch sehr parameterreichen Struktur ergeben. Denn während in der Projektion (001) etwa 180 unabhängige Reflexe 78 Parametern gegenüberstehen, haben wir in

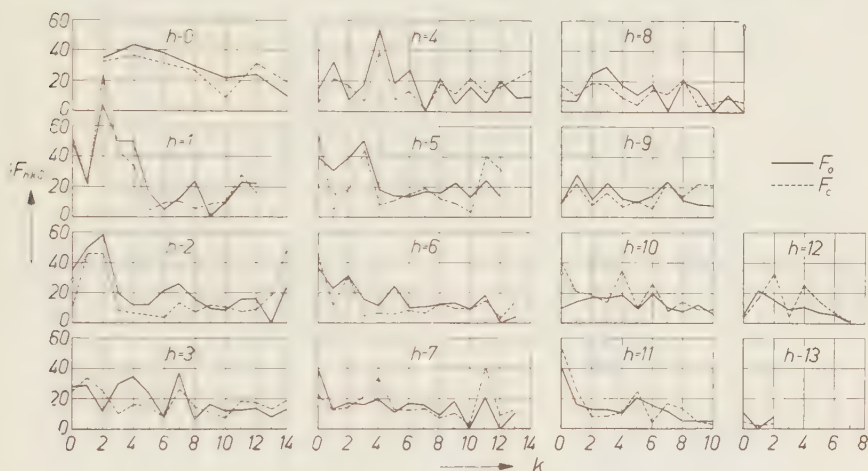


Abb. 20. Vergleich der experimentell bestimmten Strukturfaktorenabsolutwerte $|F_o|$ mit den gerechneten F_c für das Modell nach Abb. 19b. Die noch auftretenden Abweichungen kommen vielleicht auf den Einfluß der in 8-Stellung angreifenden Methylgruppe und des Ketosauerstoffs in der Propionsäure (welche noch nicht eingegeben wurden) zurückzuführen sein. Abschätzungen aus den besonders großen Intensitätsdifferenzen (200) und (10,0,0) stützen diese Vermutung. Die Lage der beiden fehlenden Atome ist in Abb. 19b eingetragen, wie sie auf Grund der Abschätzungen zu erwarten ist

der 3-dimensionalen Auswertung ca. 2000 unabhängige Reflexe zur Bestimmung von 114 Parametern zur Verfügung. Die Überbestimmung des strukturellen Problems ist also wesentlich größer.

¹³ Die zur Phasenbestimmung der Fouriersynthesen Abb. 17–19 erforderlichen Strukturfaktoren wurden auf der elektronischen Rechenmaschine der TH München (PERM) gerechnet. Wir danken dem Rechenzentrum der TH für die Ermöglichung dieser Rechnungen.

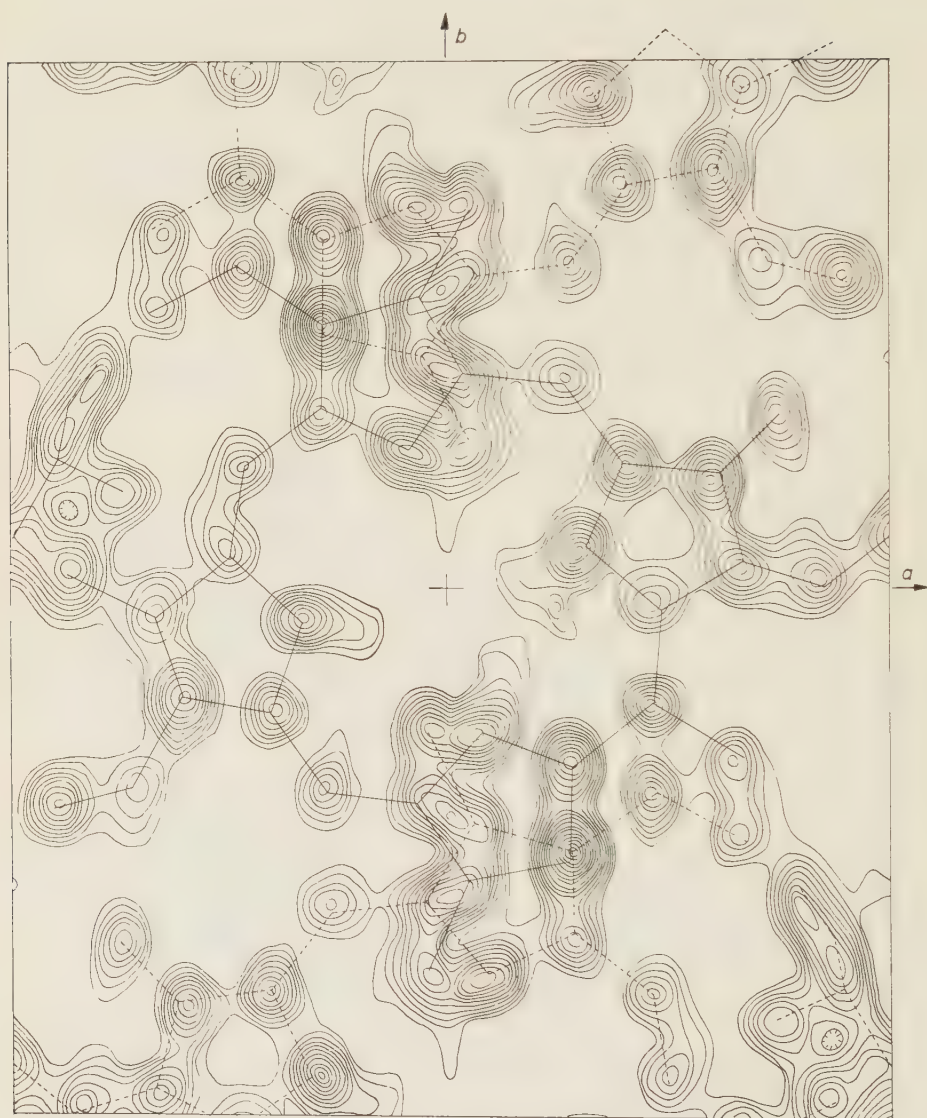


Abb. 19a zeigt weiter verbesserte Varianten von Modell A, die sich im Verlauf des Propionsäureesters unterscheiden. Fouriersynthese und Struktur-faktorenrechnung scheinen das Modell nach Abb. 19b zu bevorzugen

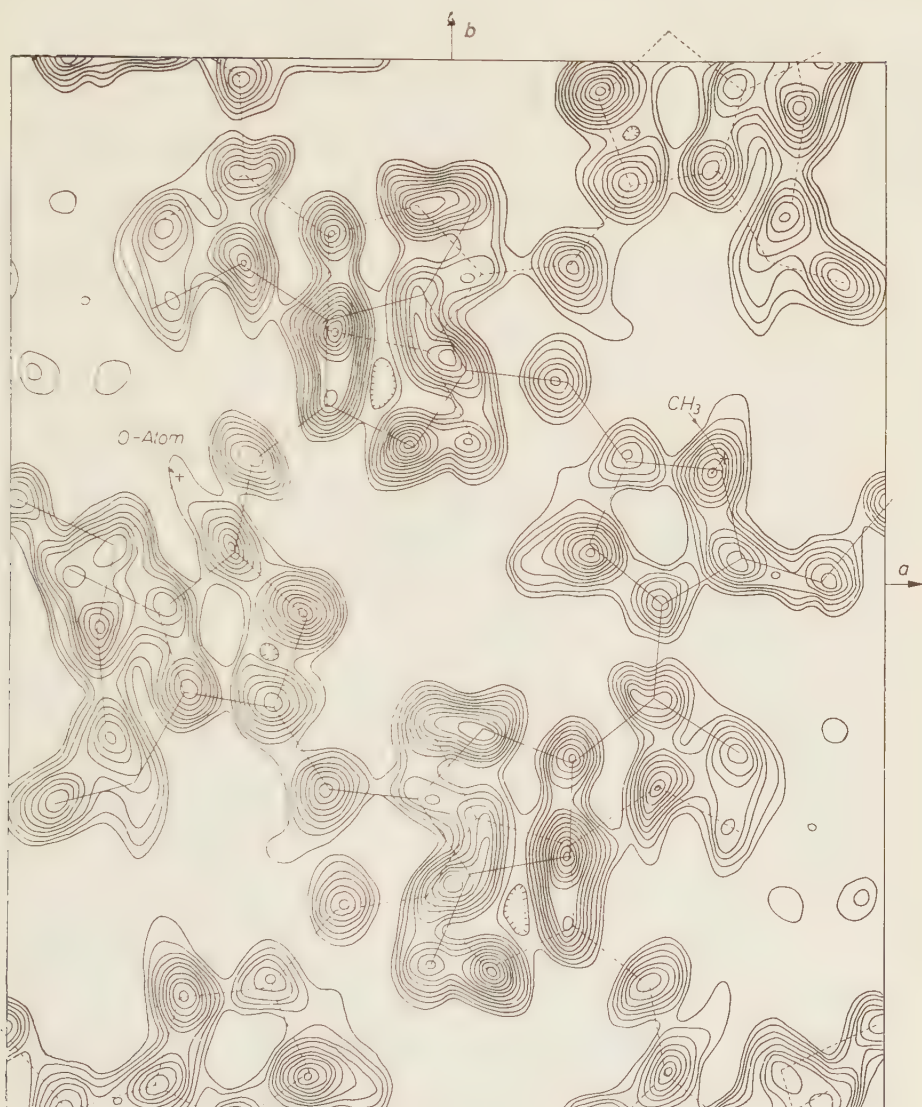


Abb. 19b zeigt weiter verbesserte Varianten von Modell A, die sich im Verlauf des Propionsäureesters unterscheiden. Fouriersynthese und Struktur-faktorenrechnung scheinen das Modell nach Abb. 19b zu bevorzugen

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung durch Gewährung von Sach- und Geldbeihilfen.

Considérations sur les propriétés et les constitutions de certains minéraux uranifères

Par H. BRASSEUR et H. POTDEVIN

Institut de Cristallographie, Université de Liège

Avec 4 figures

(Reçu 27 juillet 1959)

Abstract

The properties and the chemical composition of a certain number of "uranates" have been checked indirectly. It is shown that the density, the refractive indices and the lengths of the cell axes depend *in a continuous way of the composition of the "uranates"*. Moreover the properties can be related with a general framework of $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ which exists in all structures. The ionic refractivities of the " UO_3 " group have been recalculated.

Auszug

Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung einer gewissen Anzahl von „Uranaten“ sind indirekt verifiziert worden. Die spezifische Masse, die Brechungsindizes und die Gitterkonstanten hängen *kontinuierlich von der Zusammensetzung ab*. Die Eigenschaften stehen in Beziehung zu einem allgemeinen Bauzusammenhang des $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, welcher allen Strukturen gemeinsam ist. Die Ionenrefraktionen der „ UO_3 “-Gruppen sind neu berechnet worden.

Resumé

Les propriétés et la composition chimique d'un certain nombre de composés uranifères ont été vérifiées indirectement. Nous montrons que la densité, les indices de réfraction et les « dimensions » des axes varient d'une manière continue avec la composition. De plus, les propriétés peuvent s'interpréter en admettant l'existence d'une charpente générale qui existe dans toutes les structures. Les réfractivités ioniques du groupe « UO_3 » ont été recalculées.

I. Introduction

Un certain nombre d'oxydes doubles hydratés à base d'uranium se présentent dans la nature en quantité généralement très faible et en petits cristaux: tel est le cas de la wölsendorfite: $\text{PbO} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, la fourmariérite: $\text{PbO} \cdot 4 \text{UO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, la becquerelite: $\text{CaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, la billietite: $\text{BaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, la masuyite, de compo-

tion chimique inconnue, la vandendriesschëite: $\text{PbO} \cdot 7 \text{UO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (?) et, à la limite, la schoepite: $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Lors d'essais de synthèse¹ réalisés récemment, nous avons pu obtenir les composés $\text{BaO} \cdot 3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrO} \cdot 3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dont les dimensions des axes ont été suggérées à partir de radiogrammes de Debye-Scherrer, les masses spécifiques mesurées et la déshydratation, étudiée.

En raison de l'hydratation considérable, de la difficulté d'obtenir des cristaux de dimensions convenables et du pouvoir diffusant élevé de l'uranium pour les rayons X, l'étude de ces composés est toujours très difficile et il semble bien que des phénomènes d'isomorphisme compliquent encore les recherches.

De plus, pour les minéraux que l'on ne trouve qu'en petite quantité et parfois impurs, l'analyse chimique est souvent, soit impossible, soit incapable de fournir avec certitude la composition du minéral.

L'un de nous^{2,3,4} a déjà montré à plusieurs reprises comment, en se servant des propriétés optiques, on peut arriver à jeter plus de lumière sur la composition et les propriétés de certains minéraux uranifères (fourmariérite, billietite).

D'autre part, ces divers composés présentent, du point de vue de la structure cristalline, des analogies certaines qui leur confèrent des propriétés physiques très apparentées. Ainsi, tous les composés étudiés présentent un clivage facile, un signe optique négatif et une biréfringence relativement faible. De plus, comme il faut s'y attendre, il existe des similitudes entre les radiogrammes de Debye-Scherrer. Enfin, il a été montré^{5,1} que les structures cristallines dérivent d'une charpente, toujours sensiblement la même, obtenue à partir d'atomes d'uranium, d'oxygène et de groupes OH, charpente de symétrie pseudohexagonale dont les dimensions seraient

$$a' = 4,05 \text{ kX} \quad \text{et} \quad c' = 7,24 \text{ kX}.$$

¹ H. POTDEVIN et H. BRASSEUR, Etude d'uranates minéraux et synthétiques. Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc. 5e série. **44** (1952) 874—912.

² H. BRASSEUR, Etude de la billietite. Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc. 5e série. **35** (1949) 793—804.

³ H. BRASSEUR, Contribution à la connaissance de la fourmariérite. Bull. Soc. Roy. Sc. Liège **15** (1946) 523—526.

⁴ H. BRASSEUR, Properties and chemical formula of fourmariérite. Amer. Miner. **33** (1948) 619—621.

⁵ H. BRASSEUR, Remarques sur les propriétés de quelques minéraux uranifères. Congrès National (Belge) des Sciences 1950.

Comme conséquence de ce caractère pseudo-hexagonal accusé, on observe souvent des macles avec plan de macle perpendiculaire au pseudo-hexagone.

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de procéder à une étude comparative de ces divers oxydes doubles et de tenter d'en tirer certaines conclusions utiles à propos de composés de constitutions douteuses.

II. Remarques sur les constitutions chimiques

L'examen des compositions chimiques connues d'un certain nombre de minéraux uranifères, jumelé à l'existence d'une charpente commune, suggère qu'il doit exister 2 atomes d'uranium par sous-maille de dimensions $a'' = 7,02$ kX, $b'' = 4,18$ kX et $c'' = 7,24$ kX.

Tableau 1

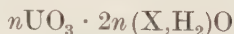
Nom du composé	Axes			Nombre d'atomes d'uranium
	a en kX	b en kX	c en kX	
Schoepite	14,43	16,92	14,78	32
Vandendriesschéite	14,12	16,80	14,72	32
Fourmariérite	14,07	16,72	14,52	32
Wölsendorfit	13,95	11,95	7,02	12
Billietite (FRONDEL) . .	14,25	12,04	15,06	24
Billietite (BRASSEUR) . .	7,12	12,00	15,06	12
$\text{BaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. . .	14,08	12,69	14,50*	24
$\text{SrO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. . .	14,09	12,64	14,45*	24
Becquerelite	13,86	12,42	14,96	24

* Les axes ont été changés par rapport à ceux de¹ pour permettre cette comparaison.

L'axe a étant toujours de l'ordre de grandeur de $2c'$ (sauf pour la wölsendorfit), on voit que, suivant la conception ci-dessus, les divers composés uranifères étudiés ici devraient contenir par maille le nombre d'atomes d'uranium indiqué au tableau ci-dessous.

En comparant ces nombres avec les données connues au sujet de la composition chimique de la vandendriesschéite, données qui, d'après FRONDEL, conduiraient à la formule $\text{PbO} \cdot 7\text{UO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, on est amené à supposer qu'il doit exister 8 molécules d' UO_3 pour un PbO .

D'autre part, on obtient des degrés d'hydratation qui correspondent à la formule générale



où X est un atome de plomb ou un atome alcalinoterreux.

En vérité, pour la wölsendorfite, le degré d'hydratation trouvé expérimentalement ne correspond pas à la formule générale ci-dessus; la formule déduite est, en effet, $\text{PbO} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Pour permettre la comparaison entre les différents composés étudiés, nous avons été amenés à corriger la formule déduite de l'expérience.

En tenant compte de cette remarque, on serait amené à admettre, pour la vandendriesschéite, la formule $\text{PbO} \cdot 8 \text{UO}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$.

Quant à la masuyite, sa composition chimique donne lieu à des controverses. VAES⁶ signale une certaine teneur en plomb tandis que FRONDEL⁷ présente la masuyite comme une variété polymorphe de la schoepite. En l'absence de données analytiques plus précises, il est difficile d'opter pour l'une ou l'autre composition.

Remarquons cependant que la couleur du minéral passe du jaune au rouge dans la série schoepite, vandendriesschéite, fourmariérite, wölsendorfite c'est-à-dire à mesure que le rapport moléculaire PbO/UO_3 croît.

Comme la masuyite est rouge, il est vraisemblable qu'elle contient une certaine quantité de plomb. Toutefois, d'après la remarque du début de ce paragraphe, la maille-unité devrait contenir 24 atomes d'uranium ce qui suggère que le rapport du nombre d'atomes d'uranium au nombre d'atomes de plomb pourrait être un multiple de 3.

III. Calcul des masses spécifiques

Lorsque la constitution chimique du cristal est connue, la masse spécifique μ peut se calculer en utilisant la relation classique

$$\mu = 1,65 \frac{NM}{V}$$

où N est le nombre de molécules dans la maille, M , la masse moléculaire et V , le volume de la maille exprimé en kX^3 .

Le tableau 2 permet la comparaison des valeurs mesurées et calculées des masses spécifiques.

On voit que l'accord est très satisfaisant, y compris pour la vandendriesschéite pour laquelle nous avons adopté la formule



⁶ J. F. VAES, Six nouveaux minéraux d'urane provenant de Shinkolobwe (Katanga). Ann. Soc. géol. Belgique **70** (1947) B212—B226.

⁷ CLIFFORD FRONDEL, Systematic mineralogy of uranium and thorium. Géolog. Survey Washington. Bulletin 1064 (1958) 78—81.

En examinant ce tableau, on constate, comme il fallait s'y attendre, que la masse spécifique varie régulièrement en fonction du rapport moléculaire PbO/UO_3 .

IV. Calcul des indices de réfraction

L'un de nous a montré antérieurement⁸ comment, à partir de la structure stratifiée de certain composé, il est possible de déduire les

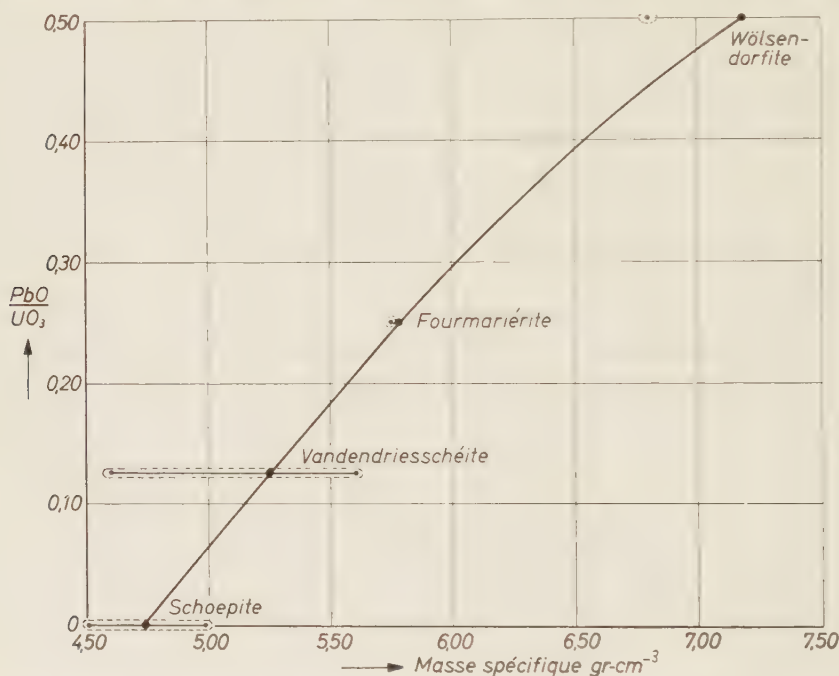


Fig. 1. Masse spécifique [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] calculée en fonction du rapport moléculaire PbO/UO_3 [●—● représente les valeurs expérimentales extrêmes]

réfractivités pour le calcul des indices de réfraction et de la biréfringence d'autres composés à structure stratifiée identique.

On applique la formule de Lorentz-Lorenz :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\mu}$$

où R est la réfractivité moléculaire, n , l'indice de réfraction, M , la masse moléculaire et μ , la masse spécifique.

⁸ H. BRASSEUR, Calcul des indices de réfraction de la billietite. Bull. Soc. Roy. Sc. Liège 19 (1950) 242.

Tableau 2

Nom du composé	Formule utilisée	a en kX	b en kX	c en kX	V en kX ³	N	M	Masse spécifique μ en g/cm ³ calc. I II III		
Schoepite	UO ₃ · 2H ₂ O	14,43	16,92	14,78	3,609	32	322,07	4,71	4,8—4,96	4,49
Vandendries- schéite	PbO · 8UO ₃ · 15H ₂ O	14,12	16,80	14,72	3,492	4	2781,8	5,25	4,6—5,6	
Fourmarériite . .	PbO · 4UO ₃ · 7H ₂ O	14,07	16,72	14,52	3,416	8	1493,5	5,77		5,74
Wölsendorfite . .	PbO · 2UO ₃ · 3H ₂ O	13,95	11,95	7,02	1,170	6	849,35	7,19		6,80
Billietite (Fronzel)	BaO · 6UO ₃ · 11H ₂ O	14,25	12,04	15,06	2,584	4	2067,8	5,28	5,4	5,32 à 5,36
Billietite (Brasseur)	BaO · 6UO ₃ · 11H ₂ O	7,12	12,00	15,06	1,283	2	2067,8	5,32		
Becquerelite . . .	CaO · 6UO ₃ · 11H ₂ O	13,86	12,42	14,96	2,575	4	1970,5	5,05	5,09	5,2
Triuranate de Ba- ryum synthétique	BaO · 3UO ₃ · 5H ₂ O	14,08	12,69	14,50*	2,595	8	1101,6	5,60		5,54 à 5,66
Triuranate de strontium syn- thétique . . .	SrO · 3UO ₃ · 5H ₂ O	14,09	12,64	14,45*	2,570	8	1051,8	5,38		5,33 à 5,47

 I. D'après: Systematic mineralogy of uranium and thorium⁷.

 II. D'après: Minéraux d'Uranium du Haut-Katanga⁹.

III. Mesurée par nous.

* Les axes obtenus par la méthode de Debye-Scherrer sont différents de ceux indiqués dans la référence¹ et ont été modifiés pour s'adapter à la charpente commune et au nombre d'atomes d'uranium.

⁹ A. DESTAS, J. F. VAES et C. GUILLEMIN, Minéraux d'uranium du Haut Katanga. Édité par les Amis du Musée Royal du Congo Belge, Tervueren.

En raison des précisions obtenues sur la composition et les propriétés de certains minéraux uranifères depuis la publication de la note⁸, nous avons cru utile de recalculer les réfractivités R_{\perp} et R_{\parallel} du groupe « UO_3 ».

Les valeurs calculées de ces réfractivités sont indiquées au tableau suivant simultanément avec les données utilisées pour effectuer ce calcul.

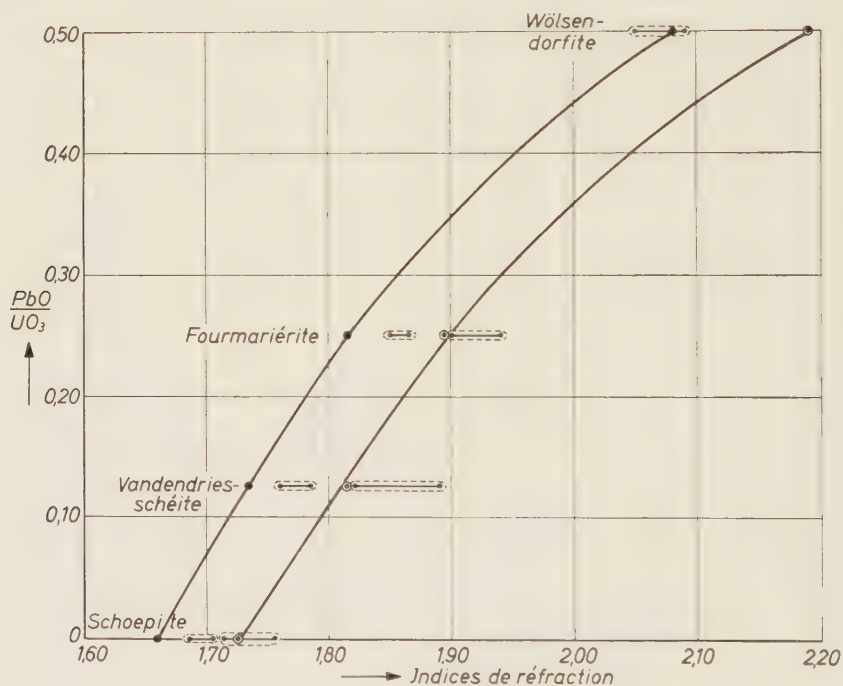


Fig. 2. Indices de réfraction calculés en fonction du rapport moléculaire PbO/UO_3 [$n_{\perp} = \bullet$; $n_{\parallel} = \odot$] [●—● : représente les valeurs expérimentales extrêmes]

Tableau 3

Nom du composé	Becquerelite	Billietite	Schoepite
Formule chimique	$\text{CaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse spécifique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5,10	5,36	4,71
Masse moléculaire	1970,5	2067,7	322,07
n_{\parallel}	1,820	1,810	1,735
n_{\perp}	1,725	1,730	1,690
$R_{\parallel} \text{ UO}_3$ (calculée)	19,89	19,27	19,82
$R_{\perp} \text{ UO}_3$ (calculée)	17,39	17,15	18,60

Tableau 4

Nom du composé	Indices calculés	Indices mesurés		
		I	II	III
Schoepite	1,725	1,73 —1,74	1,685—1,705	1,714—1,755
Vandendriesschéite	1,815	1,82 —1,89	1,76 —1,785	—
Fourmariérite	1,895	1,904—1,94	1,85 —1,865	1,92—1,94
Wölsendorfite	2,19	—	—	—
Billietite (FRONDEL)	1,805	1,79 —1,839	1,725—1,73	1,815
Billietite (BRASSEUR)	1,81	1,79 —1,839	1,725 1,73	1,815
Becquerelite	1,80	1,82 —1,835	1,715—1,725	1,815—1,825
BaO · 3UO ₃ · 5H ₂ O	1,835			
SrO · 3UO ₃ · 5H ₂ O	1,82			

 I. Trouvés dans «Systematic mineralogy of Uranium and Thorium»⁷.

 II. Trouvés dans «Minéraux d'Uranium du Haut-Katanga»⁸.

III. Trouvés par nous.

 1,785
1,775

Les réfractivités ioniques étant additives, les réfractivités ioniques R_{\parallel} et R_{\perp} du groupe « UO_3 » ont été obtenues en retranchant, de la réfractivité totale, les réfractivités ioniques des différents groupes intervenant dans la constitution des composés étudiés.

Les valeurs moyennes respectives 19,66 pour R_{\parallel} et 17,71 pour R_{\perp} ont été utilisées pour le calcul des indices de réfraction des minéraux uranifères indiqués au tableau 4.

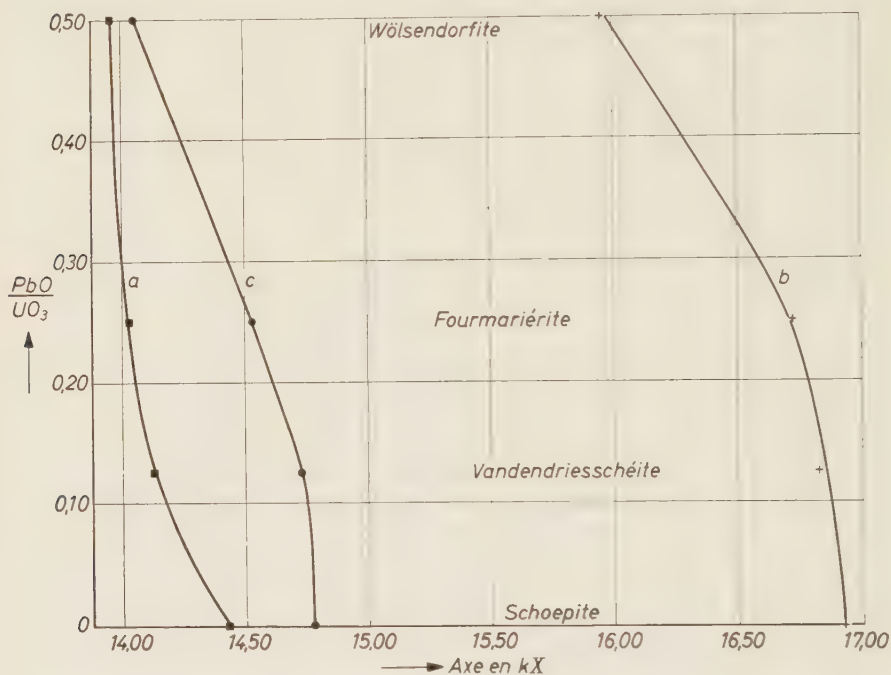


Fig. 3. Axes en kX en fonction du rapport moléculaire PbO/UO_3 . [$a = \blacksquare$; $b = +$; $c = \bullet$]

Complémentairement, nous avons adopté, pour les autres groupements chimiques, les réfractivités suivantes.

Groupement	BaO	PbO	SrO	CaO	H_2O	$\text{UO}_{3\perp}$	$\text{UO}_{3\parallel}$
Réfractivité . . .	9,24	15,3	7,3	7,29	3,8	17,71	19,66

Dans ce tableau, l'indice calculé le plus grand est, dans tous les cas, la moyenne de l'indice maximum et de l'indice moyen.

On constate à nouveau que l'accord est très satisfaisant même pour la vandendriesschéite.

V.

Il est remarquable que le volume moléculaire et les dimensions de la maille subissent des évolutions analogues à celle de la masse spécifique et des indices de réfraction. Aussi avons-nous représenté graphiquement ces variations par les figures 3 et 4.

En particulier, on peut vérifier que les propriétés de la vandendriesschéite calculées sur la base de la formule $\text{PbO} \cdot 8 \text{UO}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$

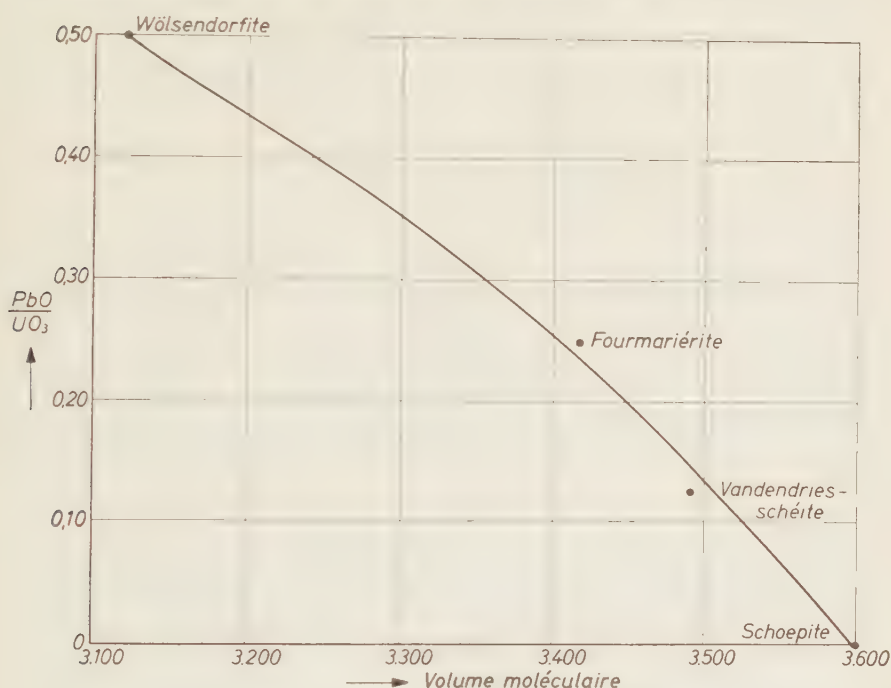


Fig. 4. Volume moléculaire en fonction du rapport moléculaire PbO/UO_3

se placent aux points convenables sur les courbes et qu'ainsi la formule ci-dessus représente au mieux la constitution de la vandendriesschéite.

L'un de nous (HENRI POTDEVIN) tient à exprimer ses remerciements à l'Institut interuniversitaire des Sciences nucléaires pour le mandat de Chercheur qui lui a été conféré.

Zur Nomenklatur der Gitterkomplexe

Von C. HERMANN

Kristallographisches Institut der Universität Marburg

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

Abstract

Proposals are made for a nomenclature of the non- and monovariant lattice complexes as well as for a provisional designation of the complexes with more degrees of freedom. This terminology has proved satisfactory for brief descriptions of space groups and crystal structures and may be used for the systematic treatment of a number of crystal-geometric problems which have been raised by NIGGLI, WEISSENBERG, LAVES and the author. The practical application to such problems is to be the subject of further publications.

Auszug

Es wurde eine Nomenklatur vorgeschlagen für die nonvarianten und monovarianten Gitterkomplexe sowie eine behelfsmäßige Bezeichnung für Komplexe mit mehr Freiheitsgraden. Diese Bezeichnungen haben sich bewährt für die kurze Beschreibung von Raumgruppen und Kristallstrukturen und erlauben die systematische Behandlung einer Anzahl von kristallgeometrischen Fragestellungen, die von NIGGLI, WEISSENBERG, LAVES und dem Verfasser stammen. Die Anwendung auf derartige Probleme ist für weitere Publikationen vorgesehen.

Daß die übliche Beschreibung der Raumgruppen, durch Angabe der Koordinaten für alle speziellen und allgemeinen Punktlagen, wesentlich abgekürzt werden kann, wenn man für gewisse häufig wiederkehrende Konfigurationen Sammel Listen mit kurzen Symbolen einführt, haben schon viele Autoren von Tabellenwerken ausgenutzt. Auch bei der Beschreibung von Kristallstrukturen findet man, an Stelle von unübersichtlichen Punktkoordinaten, oft Angaben der Art, daß gewisse Atome in kubischen oder hexagonalen Kugelpackungen angeordnet sind oder die Lagen eines Diamantgitters einnehmen. Solche Angaben übertreffen die Kurzsymbole, etwa in den Tabellen

von WYCKOFF oder MARK¹, noch an Anschaulichkeit, da sie sich bei verschiedener Wahl des Koordinatennullpunktes und der Elementartranslationen nicht ändern. Ihr Nachteil ist, daß derartige einfache Beschreibungen von Konfigurationen (nach NIGGLI Gitterkomplexe genannt) nur für wenige Fälle existieren. Eine Ausdehnung auf alle Anordnungen kristallographisch gleichwertiger Punkte würde die Übersicht über die Raumgruppen ebenso wie über spezielle Kristallstrukturen wesentlich erleichtern. Es zeigt sich, daß die Gesamtheit der Punktlagen ohne Freiheitsgrad (nach NIGGLI nonvariante Gitterkomplexe) mit einer geringen und leicht einprägbaren Menge von Namen bezeichnet werden kann.

1. Gitterkomplexe ohne Freiheitsgrad

Eine große Zahl von Gitterkomplexen hat die Gestalt von einfachen Bravaisgittern. Als Namen für diese wählt man zweckmäßig die bereits eingeführten Symbole des Hermann-Mauguinschen Systems: *P, A, B, C, I, F, R*. Das Kristallsystem, in dem diese Translationsgitter verwirklicht sind, wird sich meist aus dem Zusammenhang ergeben. Soll es besonders gekennzeichnet werden, so kann man ein entsprechendes Zeichen vorsetzen, etwa *tr, m, o, q, h, c* für das triklin, monoklin, orthorhombische, quadratische, hexagonale und kubische System.

Entsprechen die Punktabstände des Komplexes nicht den Translationen der Raumgruppe, so erhält dieses Symbol für jede Translation, die halbiert werden soll, einen Index *a, b* oder *c*. Eine Unterteilung in Viertel kann einfach durch Verdoppelung eines Index gekennzeichnet werden. Um auch Unterteilungen in Drittel und Sechstel bezeichnen zu können, werden große Buchstaben in Indexstellung für Division durch 3 verwendet. So bedeutet *C* ein einfaches *c*-flächenzentriertes Gitter: *C_c, C_{cc}, C_{c'}, C_{cc'}* die gleiche Punktanordnung in der (001)-Ebene, die sich aber in parallelen Ebenen im Abstand *c/2, c/4, c/3* bzw. *c/6* wiederholt. Da im tetragonalen System ein Komplex *C* oder *F* sich durch eine einfache Transformation in *P* oder *I* verwandeln läßt, empfiehlt es sich, hier auf die Komplexsymbole *C* und *F* ganz zu verzichten und für die Operation einer Schwenkung der Achsen um 45°, verbunden mit Verkürzung der horizontalen Achsen um den

¹ R. W. G. WYCKOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups, New York 1925.

H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926.

Faktor $\sqrt{1/2}$ einen weiteren Index v einzuführen. Die entsprechende Transformation im hexagonalen System (Schwenkung um 30° , Verkürzung auf $\sqrt{1/3}$) erhält den Index V . Dabei bedeutet jeder kleine Buchstabe als Index eine Verdoppelung, jeder große eine Verdreifachung der Punktzähligkeit des Komplexes.

Im kubischen System kommt eine Halbierung der Achsen nur in allen drei Koordinatenrichtungen gleichzeitig vor. Hier kann an Stelle der drei Indices abc abgekürzt 2, für $aabbcc$ kurz 4 geschrieben werden. Jeder derartige Zahlenindex n erhöht die Zähligkeit des Komplexes um einen Faktor n^3 .

Ein mit Indices versehener Komplex ist immer so aufzubauen, daß die Zelle entsprechend den Indices verkleinert oder transformiert wird und die so veränderte Zelle mit den Punktlagen des genannten Komplexes belegt wird. So bedeutet C_c den Vierpunkter $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. Obwohl er die innenzentrierende Punktlage $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ enthält, darf er nicht mit I_c bezeichnet werden. Dieser Name würde vielmehr dem Vierpunkter $(000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ zukommen.

Gelegentlich stellt sich die umgekehrte Aufgabe: Es soll nicht ein Gitterkomplex in einer bekannten Raum- bzw. Translationsgruppe beschrieben werden, sondern die Raumgruppe soll nachträglich für einen gegebenen Komplex gesucht werden. Dann ist eine Bezeichnung nötig, nicht für die Unterteilung der Translationen, sondern für die Vervielfachung der Punktabstände des Komplexes. Für diesen Zweck werden die gleichen Indices $a, b, c, v, C, V, 2, 4$, verwendet, nur werden sie links oben statt rechts unten an das Translations- bzw. Komplexsymbol angehängt. Bei mehrfachen Übergängen auf transformierte Koordinatensysteme können Indices in beiden Stellen auftreten. Es gilt dann die Regel, daß gleiche Indices in beiden Stellen gegeneinander gekürzt werden dürfen.

Zur Benennung der nonvarianten Gitterkomplexe im *monoklinen* und *triklinen* System reichen die bisher gegebenen Zeichen aus. Im *rhombischen* System kommen noch weitere zwei Komplexe hinzu, beide in der Raumgruppe $Fddd$: der Diamantkomplex (ein 8-Punkter) und der Komplex der Symmetriezentren im Diamantgitter (ein 16-Punkter). Sie erhalten die Namen D und T . Ihre Koordinaten sind, wenn überall der gemeinsame Nenner 8 weggelassen wird

$$D : (000, 044, 404, 440, 222, 266, 626, 662)$$

$$T : (111, 331, 551, 771, 133, 313, 573, 753,$$

$$155, 375, 515, 735, 177, 357, 537, 717).$$

Zwei D -Komplexe, um $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ gegeneinander verschoben, ergeben einen I_{abc} -Komplex.

Zwei T -Komplexe, um $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ gegeneinander verschoben, geben einen F_{abc} -Komplex.

Im *tetragonalen* System treten diese beiden Komplexe ebenfalls auf, werden aber gewöhnlich (Raumgruppe $I4/amd$) auf eine innen-zentrierte, nicht flächenzentrierte Translationsgruppe bezogen. Nach den oben dargelegten Regeln sind sie dabei zu bezeichnen als:

$${}^vD : (000, 444, 402, 046) \text{ (4-Punkter)}$$

(auch hier ist zu allen Zahlen der gemeinsame Nenner 8 hinzuzufügen)

$${}^vT : (201, 601, 423, 463, 245, 645, 027, 067) \text{ (8-Punkter)}.$$

Im hexagonalen und kubischen System ist die Zahl der Komplexe, die sich nicht als Bravais-Gitter beschreiben lassen, und die daher neue Namen erfordern, größer:

Im *hexagonalen* System kann man alle Raumgruppen als Untergruppen der „höchstsymmetrischen“ $C6/mmm$ auffassen, der einzigen Raumgruppe mit Punktlagen holodrischer Symmetrie. In dieser Raumgruppe gibt es dreierlei Gitterkomplexe ohne Freiheitsgrad (die Zähligkeit wird im folgenden auf die übliche hexagonale Zelle bezogen; der gemeinsame Nenner 6 ist in allen folgenden Koordinatenangaben weggelassen):

Einpunkter mit Punktsymmetrie $6/mmm$ und dem Gitterkomplex C , z. B. (000);

Zweipunkter mit Punktsymmetrie $6m2$, aus Netzen, die wie die Netzebenen im Graphitgitter aufgebaut sind: Name G , z. B. (240, 420).

Dreipunkter mit Punktsymmetrie mmm , aus ebenen Netzen, die aus sechseckigen und dreieckigen Maschen aufgebaut sind, z. B. (330, 300, 030). Wir nennen sie N .

Alle übrigen hexagonalen Gitterkomplexe ohne Freiheitsgrad erhält man aus diesen dreien durch Abbau der Symmetrie auf solche Untergruppen, in denen ihre Punktsymmetrie entweder erhalten bleibt oder wenigstens nicht im gleichen Verhältnis verloren geht wie die der Raumgruppe. Dann reichen nämlich die verbleibenden Symmetrieelemente der Raumgruppe nicht mehr aus, um alle Punkte des alten Komplexes gleichwertig zu erhalten, und dieser muß in eine Anzahl von Teilkomplexen aufspalten.

So entsteht aus C bei zellengleichem Übergang auf die hemiedrische Klasse $3m1$ und anschließendem klassengleichem Übergang auf die tritoedrische Translationsgruppe ${}^{\text{VC}}R$ der Komplex R (und ein weiterer Komplex der Punktsymmetrie $3m$, mit einem Freiheitsgrad). R ist in der rhomboedrischen Zelle ein Einpunkter, in der hexagonalen ein Dreipunkter: (000, 242 , 424).

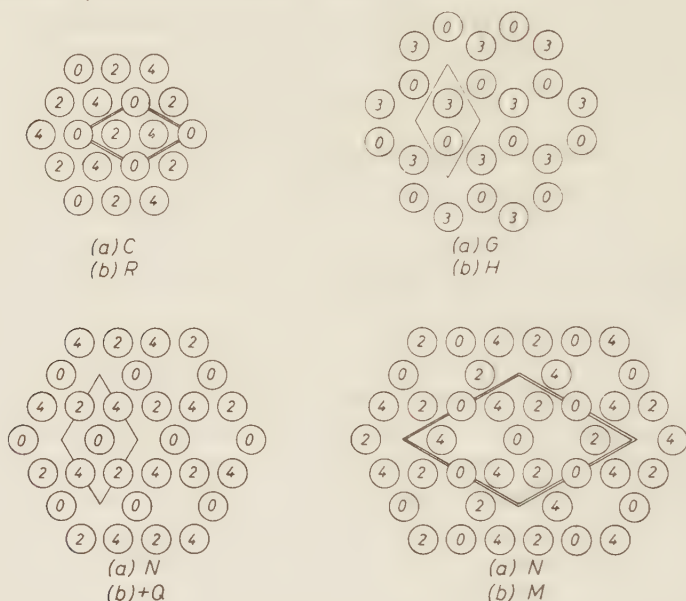


Abb. 1. Hexagonale Gitterkomplexe. Die Zeichnungen stellen Projektionen der Komplexe nach der Hauptachse dar. Jede Abb. hat zwei Bedeutungen: a) Alle eingezeichneten Punktlagen liegen auf gleicher Höhe, $x=0$. Die hexagonale Zelle ist durch einfache Linien bezeichnet. b) Die Punkte liegen in verschiedenen Höhen, die durch eingeschriebene Zahlen (bezogen auf die Einheit $c/6$) angegeben sind. In den Zeichnungen für $C : R$ und $N : M$ geht dabei die Projektion der hexagonalen Zelle in die einer Rhomboederfläche über. Die kleinste hexagonale Zelle für die (b)-Komplexe ist dann durch Doppellinien eingetragen.

Der Komplex G spaltet in der klassengleichen hemiedrischen Untergruppe ${}^{\text{C}}C 6/mmc$ in zwei kongruente Komplexe der Punktsymmetrie $6m2$ auf, die „hexagonale Kugelpackung“ H (240, 423).

Aus N geht bei Abbau der Klasse auf die Hemiedrie 622 und der Zelle auf die Tritoedrie ${}^{\text{C}}C$ in der Raumgruppe ${}^{\text{C}}C6_222$ ein Komplex hervor, der die Lage der Si-Atome im α -Quarz beschreibt. Es ist ein Dreipunkter der Punktsymmetrie 222 :

(330, 032, 304). Das Symbol ist Q .

Wegen der Enantiomorphie ist zu unterscheiden zwischen $+Q$ in C_2622 und $-Q$ in $C6_422$.

Der gleiche Abbau, der aus C den Komplex R abspaltet, spaltet aus N einen Teilkomplex heraus, der in der rhomboedrischen Zelle ein Dreipunkter aus den drei Kantenmitten (oder den Flächenmitten) des Rhomboeders darstellt, in der hexagonalen einen Neunpunkter

$$(330, 030, 300, 512, 212, 542, 154, 124, 454).$$

Er besteht aus Netzen vom gleichen Bau wie N , die aber nicht nach einer hexagonalen, sondern nach einer rhomboedrischen Translationsgruppe aufeinander folgen. Punktsymmetrie ist $2/m$, das Symbol M .

Im *kubischen* System² betrachtet man zweckmäßig $Im3m$ (mit einer einzigen Punktlage von holoedrischer Symmetrie) als höchstsymmetrische Raumgruppe, aus der man die übrigen durch Aufsuchen von Untergruppen ableiten kann.

In $Im3m$ gibt es folgende nonvariante Gitterkomplexe:

einen Zweipunkter der Punktsymmetrie $m3m$,	Symbol I
einen Sechspunkter der Punktsymmetrie $4/mmm$	Symbol \dot{I}
einen Achtpunkter der Punktsymmetrie $\bar{3}m$,	Symbol P_2
einen Zwölfpunkter der Punktsymmetrie $\bar{4}m2$,	Symbol \dot{W} .

In den klassengleichen Untergruppen mit der hemiedrischen Translationsgruppe P spalten diese Komplexe teilweise auf:

in $Pm3m$ der Komplex I in zwei Einpunkter P
in $Pm3m$ der Komplex \dot{I} in zwei Dreipunkter \dot{I}
in $Pm3n$ der Komplex \dot{W} in zwei Sechspunkter \dot{W}
in $Pn3m$ der Komplex P_2 in zwei Vierpunkter F .

In der klassengleichen hemiedrischen Untergruppe von P_2n3m , $Fd3m$, spaltet

I_2 in zwei Achtpunkter D auf,
ebenso F_2 in zwei Sechzehnpunkter T .

In der klassengleichen tetartoedrischen Untergruppe von P_2m3n , $Ia3d$, spaltet der 64-Punkter P_4 auf in einen 16-Punkter $\pm \dot{J}$ mit der

² Bei den kubischen Gitterkomplexen wurde auf Angabe der Koordinaten verzichtet. Sie sind aus den Zeichnungen der Abb. 2 leicht abzulesen.

Punktsymmetrie 32 und einen 48-Punkter mit einem Freiheitsgrad und der Punktsymmetrie 2; ebenso einer der beiden 48-Punkter W_2 in zwei ungleiche 24-Punkter:

$$\begin{aligned} &\pm V \text{ mit der Punktsymmetrie } 222 \text{ und} \\ &\pm S \text{ mit der Punktsymmetrie } \bar{4}. \end{aligned}$$

Weitere Aufspaltungen dieser Gitterkomplexe erhält man durch die Bildung von zellengleichen Untergruppen von $Ia3d$:

$$\begin{aligned} \text{in } I4_132 \text{ spaltet } \pm \dot{J} \text{ in } + \dot{J} \text{ und } - \dot{J}, \text{ ferner} \\ \quad \pm V \text{ in } + V \text{ und } - V \text{ auf,} \\ \text{in } P4_132 \text{ spaltet } + \dot{J} \text{ in zwei gleiche Komplexe } + \Delta, \\ \text{in } P4_332 \text{ spaltet } - \dot{J} \text{ in zwei gleiche Komplexe } - \Delta \text{ auf,} \\ \text{in } I43d \text{ spaltet } \pm S \text{ in zwei gleiche Komplexe } S \text{ auf.} \end{aligned}$$

Zur geometrischen Beschreibung dieser Komplexe sind außer den graphischen Darstellungen Abb. 1 und 2 noch einige Bemerkungen nützlich:

Aus den hexagonalen Komplexen C und G läßt sich ein Komplex C_V aufbauen, aus C und N ein C_{ab} , ebenso aus R und M ein R_{ab} .

R und M gehen bei einem Achsenwinkel $\alpha = 109^\circ 28'$ in die kubischen Komplexe I und \dot{I} über, bei $\alpha = 90^\circ$ in P und \dot{I} ; mit $\alpha = 60^\circ$ geht R in F über, während M nicht in einen kubischen Komplex übergeht.

Die meisten der aufgezählten kubischen Gitterkomplexe stellen einfache Kugelpackungen dar, d. h. es ist in ihnen möglich, unter alleiniger Benutzung der kürzesten Punktabstände von einem Punkt des Komplexes jeden anderen zu erreichen. Die Koordinationszahlen dieser Packungen sind:

$$\begin{aligned} &12 \text{ für } F \\ &8 \text{ für } I, \dot{I}, S \\ &6 \text{ für } P, T, \Delta \\ &4 \text{ für } D, \dot{W}, \dot{I}, V, \pm S \\ &3 \text{ für } \dot{J}. \end{aligned}$$

Ausnahmen sind $\pm \dot{J}$ und $\pm V$, wo durch die kürzesten Abstände je zwei Teilgitterkomplexe $+\dot{J}$, $-\dot{J}$ bzw. $+V$, $-V$ zusammengefaßt werden, zwischen denen Übergänge nur durch größere Abstände vermittelt werden, sowie W , wo die kürzesten Abstände nur Punktketten parallel den Würfelkanten zusammenfassen.

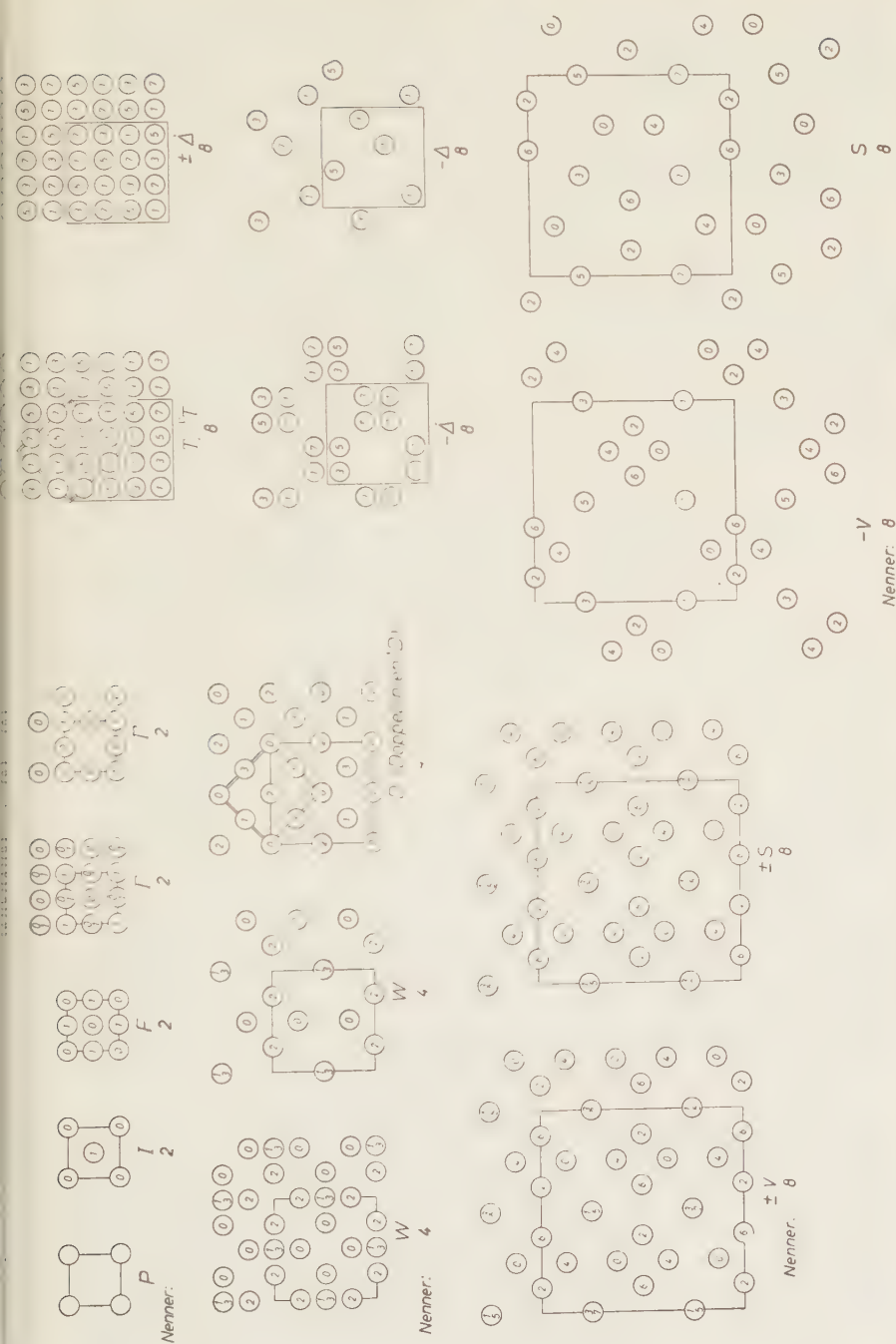


Abb. 2. Kubische Gitterkomplexe. Die Zeichnungen stellen Projektionen der Komplexe nach einer Würfelkante dar. Die Projektion des Elementarwürfels ist durch einfache Linien markiert. Für die Komplexe D und T, die auch im tetragonalen System vorkommen, ist die kleinste tetragonale Zelle durch Doppel-
linien angedeutet. In diesen Zellen erhalten diese Komplexe die Bezeichnungen D und T. Die Höhen der Punkte über der Zeichenebene sind als Zähler von Brüchen aufzufassen, deren gemeinsamer Nenner unter dem Namen des Komplexes angegeben ist

Tabelle 1. Beziehungen zwischen den kubischen Gitterkomplexen

Punktzahl in der kleinsten Würfelzelle für Komplexe mit Index				Gitterkomplexe	
—	2	4	8		
			2	I_8	
		8	1	P_8	
		6		D_4	
		4		F_4	
		3		Γ_4	
16	2			$\pm\Delta_2$	
12				T_2	
8		1		I_4	
6				P_4	
4				D_2	
24	3			F_2	
16				T	
12				W_2	
				$\pm V$	
				$\pm S$	
				$+V$	
				$-V$	
				S	

Ausgezogene Linien verbinden die Komplexe mit ihren hemiedrischen Teilkomplexen. Der obere Komplex läßt sich in diesem Falle aus zwei kongruenten oder enantiomorphen Komplexen vom unteren Typ zusammensetzen. Gestrichelte Linien besagen, daß der untere Komplex in dem oberen enthalten ist, ohne daß die restlichen Punkte einen Komplex vom gleichen Typ bilden.

2. Gitterkomplexe mit einem Freiheitsgrad

In allen Gitterkomplexen, die von einem Parameter abhängen, kann durch geeignete Wahl dieses Parameters die Konfiguration eines Gitterkomplexes ohne Freiheitsgrad erreicht werden, wobei die Zähligkeit des Komplexes entweder erhalten bleibt oder auf einen ganzzahligen Bruchteil erniedrigt wird. Die Benennung erfolgt nach dem Komplex geringster Zähligkeit, der so erreicht werden kann, unter

Hinzufügung der Anzahl von Punkten, in die bei kleinen Veränderungen dieses Parameters jeder Punkt aufspaltet, und eines Zeichens für die Richtungen, in denen die Punkte sich dabei verschieben. Zur größeren Anschaulichkeit ist es meist empfehlenswert, wenn auch zur eindeutigen Beschreibung oft nicht notwendig, andere erreichbare Konfigurationen mit den zugehörigen Aufspaltungszahlen anzugeben. Damit ein solches Symbol sinnvoll ist, muß die Zähligkeit jedes der aufgeführten Gitterkomplexe, multipliziert mit der zugehörigen Aufspaltungszahl, das gleiche Produkt ergeben (nämlich die Zähligkeit des einparametrischen Komplexes). Hauptgitterkomplexe im Sinne von K. WEISSENBERG sind dadurch ausgezeichnet, daß alle Aufspaltungszahlen den Wert 1 haben.

Als Kennzeichen für die Verschiebungsrichtungen werden gebraucht:

Im monoklinen und rhombischen System

x, y, z für die Richtungen der drei Koordinatenachsen.

Im tetragonalen und hexagonalen System

z für die Richtung der Hauptachse,

x für die Richtungen der kürzesten horizontalen Translationen,

ξ für die Winkelhalbierenden zwischen den x -Richtungen.

Im kubischen System

x für Linien parallel den Würfelkanten, die von dreizähligen Achsen geschnitten werden und hier spezielle Punktlagen kubischer Symmetrie enthalten,

y für Linien der gleichen Richtungen, die keine Punkte kubischer Symmetrie enthalten,

ξ für alle Richtungen parallel den Flächendiagonalen des Würfels,

t für die Tetraederrichtungen, parallel den Raumdiagonalen des Würfels, wenn die Linien Punkte kubischer Symmetrie enthalten,

τ für die gleichen Richtungen, wenn alle dreizähligen Achsen windschief zueinander liegen.

Als Beispiele für diese Schreibweise mögen einige bekannte Punktlagen beschrieben werden:

Die Lage der O-Atome im Rutilgitter (Raumgruppe $P4/mnm$) wäre zu bezeichnen als $I2\xi I_v 1$ (der I -Komplex entsteht mit $x = 0$,

der I_p -Komplex, die tetragonale Schreibweise für ein flächenzentriertes Bravaisgitter, mit $x = 0,25$).

Die hexagonale Kugelpackung H in der Raumgruppe $C6/mmc$ geht in der rhombischen Untergruppe $Cmcm$ in einen Komplex mit einem Freiheitsgrad über: C_c1yF1 . (Bei der Nullpunktswahl der Internationalen Tabellen entspricht C_c dem Parameterwert $y = 0$, F dem Wert $y = 0,25$; der hexagonale H -Komplex, der im allgemeinen in einem rhombischen Komplexsymbol nicht erwähnt wird, könnte ohne weiteres, ebenfalls mit der Aufspaltungszahl 1 hinzugefügt werden. Er entsteht mit $y = 1/3$ oder $1/6$.)

Die Lage der Fe-Atome in FeSi (Raumgruppe $P2_13$) ist zu bezeichnen als $F1\tau\Delta1$. Da mit verschiedenen Parametern ($1/8$ bzw. $3/8$) sowohl der $+\Delta$ - wie der $-\Delta$ -Komplex erreicht wird, kann in der Bezeichnung des monovarianten Komplexes auf das Vorzeichen verzichtet werden.

Wären in dieser Struktur Fe und Si statistisch auf beide Lagen verteilt, so ließe die Struktur sich in der Raumgruppe $Pa3$ beschreiben: $F2\tau \pm \Delta1P_21$. Allerdings ist $-\Delta$ kein parameterfreier kubischer Gitterkomplex, doch ist das Symbol unmißverständlich und kann zur größeren Anschaulichkeit zu der an sich völlig eindeutigen Bezeichnung $F2\tau P_21$ oder nur $F2\tau$ zweckmäßig hinzugefügt werden.

In der Beschreibung des Abbaus von P_2m3n auf die Tetartoedrie $Ia3d$, auf S. 147/148, wurden einige Komplexe mit Freiheitsgraden erwähnt. Mit den dargestellten Mitteln sind sie nun zu benennen: Der 48-Punkter, der aus P_4 neben dem 16-Punkter entsteht, muß heißen $\pm \Delta3\xi \pm V2W_21$. Wie dies Symbol erkennen läßt, liegt auf der gleichen Linie bei einem anderen Parameterwert die Punktlage, in die der zweite, nicht aufgespaltene W_2 -komplex übergeht. Auch der 48-Punkter \dot{I}_2 aus P_2m3n erhält in $Ia3d$ einen Freiheitsgrad: $\pm V2y \pm S2\dot{I}_21$.

3. Gitterkomplexe mit zwei oder drei Freiheitsgraden

Hier wäre ein ähnliches Prinzip durchführbar wie für die Komplexe mit einem Freiheitsgrad, doch wäre im allgemeinen die Angabe von sehr vielen speziellen Lagen erforderlich, um eine eindeutige Beschreibung zu erhalten. Andererseits definieren diese Komplexe mit vielen Parametern fast immer eindeutig eine bestimmte Raumgruppe, so daß der Hauptvorteil der neuen Komplexsymbole, eine Punktlage erkennbar zu machen unabhängig von der Raumgruppe, in der sie

verwirklicht ist, hier nicht wesentlich erscheint. Es möge daher genügen, diese Gitterkomplexe einfach durch ihr Raumgruppensymbol in Klammern zu bezeichnen, wobei die Punktlagen auf Spiegelebenen (Komplexe mit zwei Parametern) durch Unterstreichen oder Fettdruck des betreffenden m im Raumgruppensymbol gekennzeichnet werden können. Die einzigen Komplexe mit 2 Freiheitsgraden, deren Punkte nicht auf Spiegelebenen liegen, sind die allgemeinen Punktlagen der hemimorphen Raumgruppen. Diese Komplexe bleiben, unter Erhöhung der Punktsymmetrie von 1 auf m unverändert, wenn es möglich ist, durch Hinzufügung einer Spiegelebene senkrecht zu der polaren Achsenrichtung eine zellengleiche Obergruppe aufzubauen. In diesen Fällen sollte der Komplex durch diese Obergruppe mit fettgedrucktem m -Zeichen gekennzeichnet werden. Wo solche zellengleichen Obergruppen nicht existieren, d. h. in den 15 Gruppen

Fdd , $P4_1$, $P4_3$, $I4_1$, $I4md$, $I4cd$, $C3_1$, $C3_2$, $R3$, $R3m$, $R3c$, $C6_2$, $C6_4$,
 $C6_1$, $C6_5$

muß das Symbol der hemimorphen Gruppe selbst gegeben werden. Um anzudeuten, daß es sich um zweiparametrische Komplexe handelt, könnte man etwa das Translationssymbol fett drucken. Ebenso wäre die einzige Spiegelebene, die in der Raumgruppensymbolik nicht durch ein m -Zeichen markiert wird, nämlich die horizontale Spiegelebene, die durch jeden $\bar{6}$ -Punkt hindurchgeht, einfach durch Fettdruck des Zeichens $\bar{6}$ zu bezeichnen.

Komplexe mit drei Freiheitsgraden, d. h. die allgemeinen Lagen aller nicht hemimorphen Raumgruppen, definieren eindeutig ihre Raumgruppe und werden zweckmäßig durch das Raumgruppensymbol in Klammern gekennzeichnet.

4. Erläuterungen für die Wahl der Komplexnamen

- D : Diamantgitter.
 T : Die kürzesten Verbindungslinien schließen sich zu Tetraedern zusammen.
 G : Netzebenen vom Typ der Graphitschichten. (G entspricht nicht der räumlichen Graphitstruktur. Diese setzt sich vielmehr aus einem C - und einem H -Komplex in Dreierkoordination zusammen.)
 H : Hexagonale Kugelpackung.

- N : Netz-Gitterkomplex. (Der Komplex N behält seinen Netzcharakter bis hinab zu dem kleinsten vorkommenden Achsenverhältnis, $c/a = \frac{1}{2}$, während G für $c/a < \sqrt[3]{\frac{1}{3}}$, C für $c/a < 1$ bereits Kettenkomplexe sind.)
- M : Es wurde ein Symbol gesucht, das dem N möglichst nahe stehen sollte, wegen des gleichen Baus der Netzebenen. Die Verwendung der Symbole Γ oder $\dot{\Gamma}$, die mit bestimmten Achsenwinkeln aus M entstehen (siehe oben), erschien nicht empfehlenswert, wie ja auch für R nicht einer der drei kubischen Spezialfälle P , I , F vor den übrigen ausgezeichnet werden sollte.
- Q : Der Komplex der Si-Atome im α -Quarzgitter.
- Γ : Dieser Komplex entsteht aus F durch Fortlassen des zentralen Punktes (000). Das Symbol, ein F , dem der zentrale Querstrich fehlt, soll daran erinnern.
- W : Der Name erinnert an die Struktur von β -Wolfram, in der neben W noch ein I -Komplex besetzt ist.
- Δ, \dot{W}, \dot{F} : Der Punkt über einem Symbol deutet die innenzentrierende Translation ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) an, um die der Komplex zu erweitern ist. Mit diesem Mittel könnte man auch I durch \dot{P} , P_2 durch \dot{F} usw. ersetzen, doch dürfte bei diesen Symbolen die größere Anschaulichkeit gegen eine solche Bezeichnung sprechen.
- Δ, Δ : $\pm \Delta$ und Δ sind Komplexe mit Dreierkoordination in Form eines ebenen, gleichseitigen Dreiecks. Dies soll durch das Zeichen Δ angedeutet werden. Allerdings gilt dies nicht mehr für die Komplexe $+\Delta$ und $-\Delta$ selbst, die eine Sechserkoordination von geringer Symmetrie haben.
- V, S : Diese Symbole deuten auf die maximale Punktsymmetrie in den beiden Komplexen hin. Für die V -Komplexe ist diese 222, nach SCHOENFLIES V , für die S -Komplexe ist sie $\bar{4}$, nach SCHOENFLIES S_4 .
- $+, -$: Durch Vorzeichen werden enantiomorphe Paare von Komplexen unterschieden. Welcher Komplex eines solchen Paares das $+$ -Zeichen erhält, muß willkürlich festgelegt werden.
- \pm : Dieses Zeichen deutet an, daß der Komplex sich in zwei Halbkomplexe zerlegen läßt, die durch ein Symmetriezentrum ineinander übergehen. Die Lage des Zentrums relativ zu den Punkten des Komplexes ist nicht angedeutet und muß in jedem Fall durch Definition bestimmt werden.

Über Raumgruppensymbole

Von G. MENZER

Institut für Kristallographie und Mineralogie, Universität München

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. August 1959)

Abstract

By methods of analytical geometry similar to those used in the derivation of the crystal classes by GADOLIN and of the space groups by NIGGLI the 230 space groups are derived by the preferential use of the centre of symmetry and the axes of symmetry. In the course of the procedure symbols automatically suggest themselves which are characteristic not only of the space groups but also of the position of the elements of symmetry in respect to the co-ordinate axes.

Auszug

Die 230 Raumgruppen werden ähnlich wie die Kristallklassen durch GADOLIN und die Raumgruppen schon durch NIGGLI in einfacher analytisch-geometrischer Weise unter Bevorzugung des Inversionszentrums und der Symmetrieachsen abgeleitet. Dabei ergeben sich von selbst Symbole, welche nicht nur die Raumgruppen, sondern auch die Lagen ihrer Symmetrieelemente gegenüber dem Koordinatensystem eindeutig bezeichnen.

P. NIGGLI hat in seinem wohl wichtigsten Werk, der „Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums“ (1918—19) nicht nur die 230 Raumgruppen auf eine von der gruppentheoretischen Methode SCHOENFLIES' oder von der Methode der Gleichungssysteme FEDOROWS verschiedene Weise abgeleitet und in eine, der damals gerade aufkommenden experimentellen Strukturforschung zugängliche Form gebracht; er ist auch der Begründer der Lehre von den Gitterformen oder, um seinen dafür geprägten Ausdruck zu gebrauchen, *Gitterkomplexen*.

NIGGLI bediente sich bei seinen Untersuchungen der elementaren analytischen Geometrie des Raumes, der gleichen mathematischen Disziplin, auf der sich schon die klassische Kristallgeometrie, sowohl

die Symmetrie- wie die Formenlehre, aufbaute und die auch im Diskontinuum, vielleicht zwangsläufig, in analoger Weise zu den *Symmetriegruppen* und den *Gitterkomplexen* führte. Er übernahm für die Raumgruppen die ihnen durch SCHOENFLIES gegebenen Symbole. Die Gitterkomplexe ließ er, von einem zaghaften Versuch abgesehen, ohne Symbole. Als in den zwanziger Jahren die Kennzeichnung der Kristallklassen durch Symbole ihrer Symmetrieelemente aufkam, wurde auch eine neue, internationale Symbolik der Raumgruppen von C. HERMANN und CH. MAUGUIN geschaffen^{1,2}.

Aus einer Aufgabe, der Ableitung der reziproken Gitter spezieller Gitterkomplexe und ihrer Kombinationen, ergab sich für mich die Notwendigkeit, die Gitterkomplexe in ein System zu bringen. Für diesen Zweck erwiesen sich die Raumgruppeneinstellungen und -Symbole der Internationalen Tabellen als wenig geeignet, besonders wegen der Vernachlässigung des Inversionszentrums. Die Raumgruppen wurden daher in einer der GADOLINSchen Ableitung³ der 32 Kristallklassen analoger Weise neu zusammengestellt. Der Weg erwies sich in Vielem dem von Niggli eingeschlagenen sehr ähnlich. Die Ableitung scheint kürzer und übersichtlicher als die früheren zu sein. Aus diesem Grunde sei sie hier kurz wiedergegeben.

¹ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Band I: Gruppentheoretische Tafeln. Bornträger, Berlin 1935. — CH. MAUGUIN, Sur le symbolisme des groupes de répétition ou de symétrie des assemblages cristallins. Z. Kristallogr. **76** (1931) 542–558. — C. HERMANN, Zur systematischen Strukturtheorie. I. Eine neue Raumgruppensymbolik. Z. Kristallogr. **68** (1928) 257–287; II. Ableitung der 230 Raumgruppen aus ihren Kennvektoren. Z. Kristallogr. **69** (1929) 226–249.

² International tables for x-ray crystallography, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham 1952.

³ A. GADOLIN [Abhandlung über die Herleitung aller kristallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzip]. Acta Soc. Scient. Fenn. **9** (1871) 1–70; in deutscher Übersetzung: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 75, Leipzig 1896. — Die unter I, 1 bis I, 3 zusammengestellten grundlegenden Sätze der Kristallsymmetrietheorie sind bereits in der ersten Ableitung der 32 Klassen durch J. F. C. HESSEL (Kristallometrie, in Gehlers physikalischem Wörterbuch, 1830; Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 89, I, Leipzig 1897) enthalten, allerdings in einer etwas anderen Form als bei GADOLIN und hier. Die Sätze I 2 a, b und I, 3 kommen in ähnlicher Form schon bei der zweiten, von BRAVAIS veröffentlichten Ableitung vor [Mémoire sur les polyèdres de forme symétrique, Journ. math. pures et appliquées **14** (1849) 141–180; Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 17, 1890]; die Drehspiegelungsachse war aber diesem Autor nicht bekannt.

I. Die 32 Kristallklassen

Der Beweis, daß nur 32 Kristallklassen möglich sind, beruht auf einigen bekannten Sätzen, die als Grundlage der Kristallsymmetrie in jedem Lehrbuch der Kristallographie ausführlich abgeleitet sein sollten. Hier genügt es, sie nur zu erwähnen:

I, 1. Symmetrieelemente der Kristalle sind die *Drehungsachsen* 1, 2, 3, 4, 6 und die *Drehspiegelungsachsen* oder *-ebenen*: $\bar{2} = i$ (Inversionszentrum), $\bar{4}$ (eigentlich ein 4-zähliges Drehinversionszentrum), $\bar{6}$ (läßt sich in 3 und i zerlegen und ist daher kein selbständiges Symmetrieelement) sowie die Spiegelungsebene m als Sonderfall ohne Drehung.

I, 2. (a) Zwei Spiegelungsebenen oder (b) zwei 2-zählige Drehungsachsen schneiden sich nur unter 90° , 60° , 45° , 30° ; die Schnittgerade der Ebenen oder das gemeinsame Lot auf die beiden Achsen ist entsprechend eine 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Drehungsachse. (c) Eine Drehungsachse durchstößt eine Spiegelungsebene unter 90° , 45° , 30° (oder fällt in die Ebene): das in der Ebene liegende Lot auf die Achse ist eine Drehspiegelungsachse. Verläuft, umgekehrt, längs einer N -zähligen Symmetrieachse eine Spiegelungsebene oder steht senkrecht auf ihr eine 2-zählige Drehungsachse, so gibt es stets N Nebensymmetrieelemente dieser Art, die in Gegenwart von Drehspiegelungsachsen abwechselnd als Spiegelungsebenen und Drehungsachsen aufeinanderfolgen.

I, 3. Von Achsen höherer Zähligkeit als 2 können nur kombiniert werden: (a) Vier 3-zählige Drehungsachsen unter Winkeln $2\varepsilon \approx 109^\circ 28'$ ($\text{arc tg } \varepsilon = \frac{1}{2}$), deren Halbierende drei 2-zählige Drehungsachsen, senkrecht aufeinander, sind; (b) drei aufeinander senkrechte 4-zählige Drehungsachsen oder (c) Drehspiegelungsachsen, dazu unter dem Winkel ε zwangsläufig die vier 3-zähligen Drehungsachsen von (a) und durch die Halbierenden der rechten Winkel sechs 2-zählige Drehungsachsen bei (b) oder sechs Spiegelungsebenen bei (c). In allen drei Fällen folgen umgekehrt aus der Kombination einer 3-zähligen Drehungsachse mit 2, 4 oder $\bar{4}$ alle hier erwähnten Symmetrieelemente.

Für die Kristallklassen werden im folgenden Symbole gebraucht, in denen an erster Stelle die zur Z-Achse gewählte Hauptachse steht; die im Symbol an zweiter oder dritter Stelle stehenden Zeichen bedeuten:

- 2 2-zählige Achse senkrecht Z,
- 3 die vier 3-zähligen Achsen des kubischen Systems,

- m Nebenspiegelungsebene parallel Z ; im kubischen System die Zwischenebene durch eine Hauptachse und die Winkelhalbierende der beiden anderen,
 p Hauptspiegelungsebene senkrecht Z ,
 i Inversionszentrum.

Außer der Kombination der 3-zähligen Achse mit der Hauptspiegelungsebene p und den meisten Kombinationen mit dem Inversionszentrum sind die Kombinationen der Symmetrieelemente bereits in I, 1 bis I, 3 enthalten:

Nach I, 1 gibt es acht Klassen mit einem einzigen Element:

$$1, 2, 3, 4, 6, i, \bar{4}, m; \quad (1-8)$$

aus I, 2 folgen zehn Klassen:

$$2m, 3m, 4m, 6m \quad \text{aus I,2(a)} \quad (9-12)$$

$$22, 32, 42, 62 \quad \text{aus I,2(b)} \quad (13-16)$$

$$i2 = 2i, \bar{4}2 = \bar{4}m \quad \text{aus I,2(c);} \quad (17, 18)$$

aus I, 3 die drei Klassen 23, 43, $\bar{4}3$.

Statt $\bar{4}3$ kann nach I,2(c) und soll in dieser Abhandlung meist $23m$ geschrieben werden, wobei m eine *Zwischenspiegelungsebene* von der Art ($1\bar{1}0$) ist.

Für die Ableitung der zentrosymmetrischen Klassen ist zu berücksichtigen, daß die Klassen 1 und 2 mit i die bereits vorhandenen Klassen i und $2i$ ergeben und daß nach I,2(c) $mi = 2_{\perp m}i$ und $\bar{4}i = \bar{4}p = 4p = 4i$ ist. Daher reduzieren sich die Kombinationen mit dem Inversionszentrum (außer i und $2i$) auf

$$3i, 4i, 6i, 22i, 32i, 42i, 62i, 23i, 43i. \quad (22-30)$$

Weil in den Kombinationen geradzähliger Achsen mit der Hauptspiegelungsebene diese immer durch das Inversionszentrum ersetzt werden kann, bleiben nur ihre Kombinationen mit der 3-zähligen Achse übrig:

$$3p, 3mp = 32p; \quad (31, 32)$$

Kombinationen von $3p$ und $32p$ mit i führen zu $6i$ und $62i$.

Tabelle 1. Verteilung der 32 Kristallklassen auf Systeme

triklin	1	i	m	2	$2i$	monoklin ⁴
			$2m$	22	$22i$	rhombisch
	3	$3i$	$3m$	32	$32i$	} hexagonal
		$3p$			$32p$	
	6	$6i$	$6m$	62	$62i$	} tetragonal
	$\bar{4}$		$\bar{4}m$	= $\bar{4}2$		
	4	$4i$	$4m$	42	$42i$	
	23	$23i$	43	43	$43i$	kubisch

Die in Tab. 1 gegebenen Symbole haben gegenüber den, allmählich auch für Kristallklassen in Gebrauch kommenden Symbolen nach HERMANN und MAUGUIN¹ einige Vorzüge:

1. Das für Kristallphysik und Strukturanalyse sehr wichtige Symmetriezentrum tritt schon im Symbol jeder zentrosymmetrischen Klasse in Erscheinung; die überflüssigen und zum Teil nicht korrekt definierbaren Inversionsachsen ($\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{6}$ in internationaler Bezeichnung) kommen nicht vor.

2. Jedes Symbol enthält nur die Zeichen von so vielen Symmetrieelementen, wie zur Ableitung aller Elemente und der allgemeinen Form einer Klasse notwendig sind. Das Produkt der Elementsymbole (für die 2-zähligen Elemente i , p , m gleich 2 gesetzt) eines Klassensymbols ist gleich der Flächenzahl der allgemeinen Form; nur im kubischen System ist das Produkt noch mit 2 zu multiplizieren.

II. Die 230 Raumgruppen

Der Übergang von der Kristallsymmetrie des Kontinuums zur Symmetrie des Diskontinuums der Kristallgitter vollzieht sich durch die Einführung einer einzigen neuen Symmetrieoperation, der *Translation*. Im Gegensatz zu allen anderen Operationen ist ihr kein Symmetrieelement zugeordnet. Erst ihren Kopplungen mit der Drehung und der Spiegelung entsprechen neue Symmetrieelemente: erstens, die *Schraubungsachsen* N_n , worin $n = 1$ bis $N - 1$ die Anzahl der während einer vollen Umdrehung durchlaufenen Identitätsperioden ist; zweitens, die *Gleitspiegelungsebenen* a , b , c , n entsprechend den Koordinatenachsen X , Y , Z oder der Diagonalen der Masche einer Koordinatenebene oder der Raumdiagonalen der Elementarzelle als Gleitrichtung. *Gleitkomponente*, die Translation während einer Gleitspiegelung, ist immer die halbe Identitätsperiode in der Gleitrichtung.

⁴ Diese Zeile könnte formal $1\ i\ 1m\ 12\ 12i$ lauten mit 1 als Z -Achse. Die 2-zählige Achse in (1)2 (1)2*i* ist *Nebenachse*, im Einklang mit der kristallographischen und mineralogischen Tradition.

Außer den Symmetrieelementen sind für die Ableitung der Raumgruppen noch einige Symmetriebeziehungen von Bedeutung, die, wie diejenigen des ersten Teils, wenigstens in ähnlicher Form bekannt sind und daher hier ebenfalls nicht bewiesen zu werden brauchen:

II, 1. Senkrecht auf jeder Symmetrieachse steht eine Netzebene, senkrecht auf jeder Symmetrieebene eine Gittergerade (und beliebig viele Netzebenen).

II, 2. Jedes Symmetrieelement eines Raumgitters kann in ein identisches Element statt durch Translation auch durch eine Operation um ein gleichartiges, paralleles, jedoch nicht-identisches Element übergeführt werden; die Operation bringt zugleich das ganze Gitter zur Deckung. Hieraus folgt, daß es außer der identischen Symmetriezentren, von denen eins in den Ursprung $[000]$ gelegt sei, sieben weitere Scharen von Zentren, beginnend in $[\frac{1}{2}00]$ \mathbb{Q} , $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ \mathbb{Q} und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ gibt. Bei den übrigen Symmetrieelementen muß zwischen Translationen senkrecht zum Symmetrieelement und Translationen in anderen Richtungen unterschieden werden. Im ersten Fall schaltet sich mitten zwischen zwei aufeinanderfolgenden identischen Symmetrieebenen je eine Symmetrieebene gleicher Art ein; für Symmetrieachsen gilt: Zwei identische N -zählige Symmetrieachsen können durch Drehung oder Schraubung oder Drehspiegelung um den Winkel $\omega = 2\pi n/N = 2\pi/N'$, $n = 1, \dots, N/2$, um eine N' -zählige Achse zur Deckung gebracht werden (Tab. 2 und Abb. 1 bis 4).

Tabelle 2. *Drehungswinkel ω der N' -zähliger Symmetrieachsen, die infolge der Translation neben N -zähligen Achsen erscheinen*

$N =$	2	3	4	6	ω	N'
$n =$			1	1	60°	6
					90°	4
		1		2	120°	3
	1		2	3	180°	2

Die Tabelle gilt auch für Drehspiegelungsachsen $\bar{4}$ und für Schraubungsachsen; den Achsen N_n entsprechen zwangsläufig Achsen N'_n , die für $N = N'$ auch gleichartig sind.

II, 3. Schließt jedoch die Translationsrichtung nicht einen rechten Winkel mit dem Symmetrieelement ein, so übernimmt das zwangsläufig erscheinende Element die auf seine Richtung oder Ebene entfallende Komponente der Translation. Das hat zur Folge, daß parallele Symmetrieelemente abwechseln, die sich um eine solche

Komponente unterscheiden. Das hat aber auch zur Folge, daß im Falle gradzähliger Symmetrieelemente die Identitätsperioden senkrecht zu den Elementen doppelt so groß werden wie die Abstände

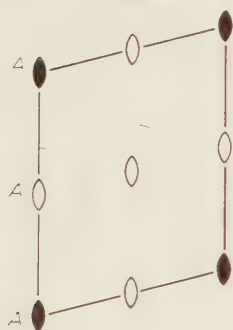


Abb. 1

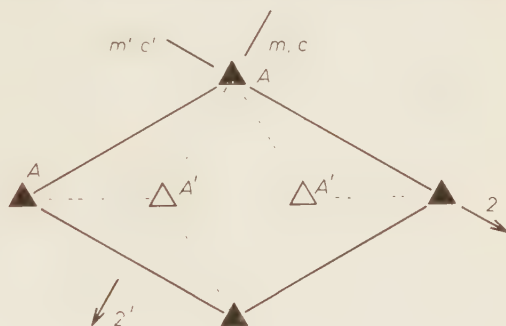


Abb. 2

Abb. 1. Scharen 2-zähliger Achsen. A und A' sind beide 2 oder beide 2_1 . Die punktierten Bogen geben in Abb. 1 bis 4 die Drehungswinkel ω aus Tab. 2 an

Abb. 2. Scharen 3-zähliger Achsen. A und A' sind alle von der gleichen Art, entweder 3 oder 3_1 oder 3_2 . In den Abb. 2 bis 4 ist auch die Lage je eines Nebensymmetrieelements eingetragen, und zwar desjenigen unter gleichartigen, das im Symbol der Raumgruppe genannt wird.

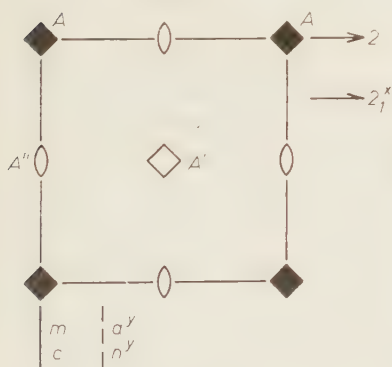


Abb. 3

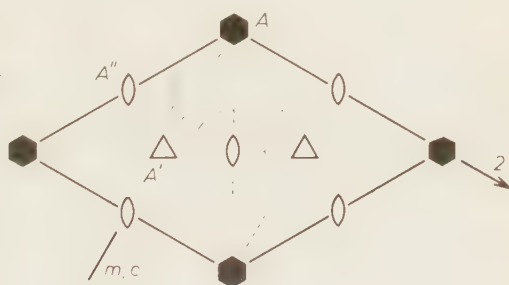


Abb. 4

Abb. 3. Scharen 4-zähliger (und 2-zähliger) Achsen. A und A' sind von der gleichen Art: 4 , 4_2 oder $\bar{4}$ mit $A'' = 2$; 4_1 oder 4_3 mit $A'' = 2_1$

Abb. 4. Scharen 6-zähliger (und 3- und 2-zähliger) Achsen

Für A :	6,	6_1 ,	6_2 ,	6_3 ,	6_4 ,	6_5
ist A'	3	3_1	3_2	3	3_1	3_2
A''	2	2_1	2	2_1	2	2_1

identischer Elemente. Beides führt zu *zentrierten* Translationsgittern. Ein gegen ein anderes Element oder den Koordinatenursprung verschobenes Symmetrieelement soll den Verschiebungsbetrag, und zwar x, y, z für $\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}b, \frac{1}{4}c$, als Index erhalten; die Verschiebung in Richtung der Raumdiagonalen sei statt mit xyz verkürzt mit r angegeben. In einigen Fällen kommen Verschiebungen um $\frac{1}{2}a = 2x$ oder um $\frac{1}{2}x$ usw. vor; statt $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z, \frac{1}{2}r$ soll $\xi, \eta, \zeta, \varrho$ geschrieben werden.

Tabelle 3. *Symmetrieelemente zentrierter Translationsgitter*

Translations- gitter	2-zählige Achsen		Symmetrieebenen $\perp Y$	Inversions- zentren
	// Z	// Y		
A	$2, 2_1^y$	$2, 2_1^z$	m, c^y oder n, a^y	i, i^{yz}
B	$2, 2_1^x$	—	$m = n$ oder $c^y = a^y$	i, i^{zx}
C	$2, 2^{xy}$ oder $2_1, 2_1^{xy}$	$2, 2_1^x$	m, a^y oder n, c^y	i, i^{xy}
I	$2, 2_1^{xy*}$	$2, 2_1^{xz}$	m, n^y oder c, a^y	i, i^r
F	$2, 2_1^x, 2_1^y, (2^{xy})^*$	—	$m = n, c^y = a^y$ oder r^η	$i, i^{xy}, i^{yz}, i^{zx}$ oder i^ϱ

* Gilt entsprechend für jede der drei Koordinatenachsen.

Die durch ein Komma verbundenen Symmetrieelemente treten zusammen auf.

In Tab.3 ist jede Elementschar (II, 2) eines zentrierten Gitters durch *ein* Element vertreten, jedoch nur dann, wenn das Element für das Klassen- oder Raumgruppensymbol gebraucht wird oder die Zentrierung bewirkt. Die Indizes x, y, z, r deuten nur relative Verschiebungen zweier paralleler Elemente an. In der zweiten Spalte kann die 2-zählige Drehungsachse auch durch $4, 4_2, \bar{4}$, die 2-zählige Schraubungsachse durch $4_1, 4_3$ vertreten sein; die möglichen Kombinationen zeigen Abb.5 für das innenzentrierte tetragonale oder kubische, Abb.6 für das allseitig-flächenzentrierte kubische Gitter. F ist stets das Produkt zweier einfacher Flächenzentrierungen, $A \cdot B$ oder $B \cdot C$ oder $C \cdot A$.

Zentrierte Flächen haben die halbe Flächendiagonale zur Translationsperiode; daher ist für sie $m = n$ und $a = c$ und parallel zu ihnen eine Gleitspiegelungsebene r mit einem Viertel der Flächendiagonalen als Gleitkomponente möglich. Das gleiche gilt für jede Diagonalfäche $\{110\}$ des innenzentrierten Gitters. Für die Diagonalfächen des allseitig-flächenzentrierten Gitters ist $m = a, c = n$.

Das rhomboedrische Gitter beruht auf der Kombination paralleler 3-zähliger Drehungs- und Schraubungsachsen (Abb. 7).

II. 4. Die Elemente einer Schar (II, 2) können entweder Elemente einer zu ihnen nicht parallelen Schar schneiden oder *mitten* zwischen je zwei dieser Elemente verlaufen und sie zur Deckung bringen.

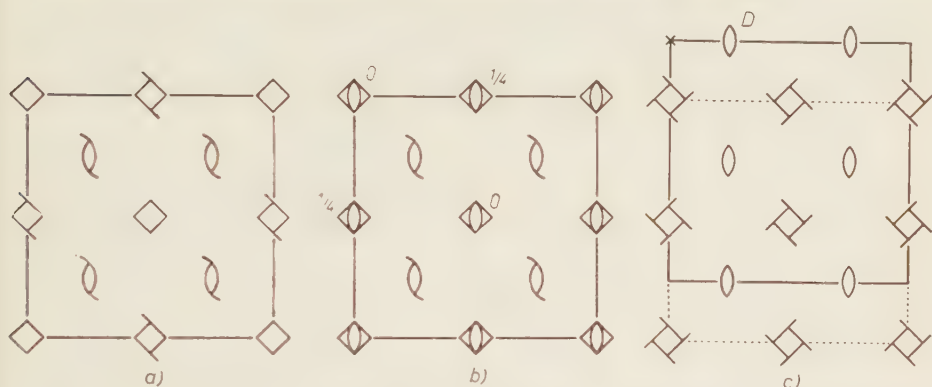


Abb. 5. Achsenscharen parallel Z in innenzentrierten tetragonalen und kubischen Gittern: a) $I4$, b) $I\bar{4}$, c) $I4_1$. Für die punktiert umrissene Basismasche von c) ist eine 4_1 Z -Achse (in den Raumgruppen $I4_1a$, $I4_1n$, $I4_12$); bei allen übrigen tetragonalen und kubischen innenzentrierten Raumgruppen geht die 4_1 durch den Punkt $[\frac{1}{4}00]$. Die 2-zählige Drehungsachse D wird zu $\bar{4}$ mit Drehinversionszentren in $z = \frac{3}{8}$ und $\frac{7}{8}$ in Gegenwart eines Inversionszentrums in $\times = [000]$.

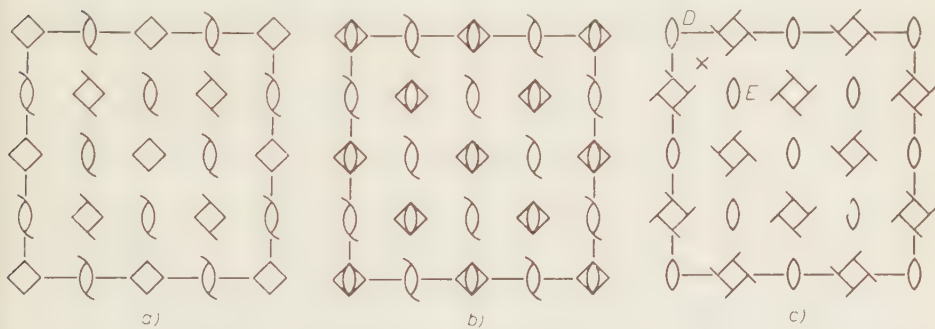


Abb. 6. Achsenscharen parallel Z in allseitig-flächenzentrierten kubischen Gittern: a) $F43$, b) $F\bar{4}_3$, c) $F4_3^x$. In Gegenwart von i in $[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}]$ oder $[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}]$ werden D und E zu $\bar{4}$. Die Drehinversionszentren in D liegen für $i[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}]$ in den Höhen $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$, für $i[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}]$ in $z = 0$ und $\frac{1}{2}$; z_E ist gleich $z_D + \frac{1}{4}$.

II. 5. Zwei voneinander unabhängige Symmetrieelemente (mit Ausnahme von $3i$ und $3p$) bestimmen nach 1. 2 mindestens ein weiteres. Für senkrecht aufeinanderstehende Symmetrieelemente und das

Inversionszentrum ergibt sich Art und Lage des resultierenden Elements aus der für jede der drei orthogonalen Richtungen bestimmten Summe der Schraubungs- und Gleitkomponenten $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$ der erzeugenden Elemente und ihrer Verschiebungskomponenten x , y , z gegen einen gewählten Ursprung [000], die ebenfalls mit $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$ in die Rechnung eingehen: Die gefundenen Komponenten für Richtungen parallel dem resultierenden Element geben dessen Schraubungs- oder Gleitkomponenten an, während die Komponenten für die zum Element senkrechten Richtungen seine Verschiebung gegenüber dem Ursprung

bedeuten. Ganze Identitätsperioden sind bei der Summierung fortzulassen.

Im folgenden speziellen Teil der Raumgruppenableitung wird von den Symbolen der Kristallklassen ausgegangen. Die in den Symbolen genannten erzeugenden Symmetrieelemente werden unter Berücksichtigung der Schraubungen,

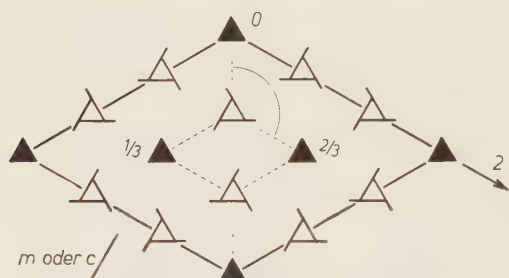


Abb. 7. 3-zählige Achsen des rhomboedrischen Gitters

Gleitspiegelungen und Zentrierungen sowie der Versetzungen entsprechend II, 4 variiert. Eine Zusammenstellung aller dieser Variationen ist der Ableitung der Raumgruppen eines jeden Kristallsystems vorangestellt.

Wie bei den Kristallklassen wird die Hauptachse zur Z-Achse gewählt. Die in den Symbolen genannte Nebenachse ist der Y-Achse parallel, die dort erscheinende Nebensymmetrieebene steht senkrecht auf der Y-Achse. In Klassen mit 3-zähliger Achse müssen zur Symbolisierung auch Nebenachsen senkrecht und Nebensymmetrieebenen parallel zur Y-Achse herangezogen werden; solche Elemente werden als $2'$, m' , c' bezeichnet. Mit einem Strich müßten auch die Zeichen der Zwischensymmetrieebenen in der Klasse $\bar{4}3 = 23m$ versehen werden; der Strich kann jedoch wie beim Klassensymbol auch bei den Raumgruppen fortgelassen werden, weil die Verwechslung mit einer Hauptsymmetrieebene nicht zu befürchten ist.

Ein Symmetrieelement, meist das Inversionszentrum oder die Hauptachse parallel Z, oder der Schnittpunkt zweier Symmetrieelemente bestimmt den Koordinatenursprung [000]. Die Ableitung der zentrosymmetrischen Klassen aus den enantiomorphen gestaltet

sich einfacher, wenn die Symmetrieachsen ihre Lagen zunächst beibehalten und die Lage des Inversionszentrums variiert wird, statt umgekehrt von vornherein zum Ursprung bestimmt zu sein.

Triklines System

Translationsgitter: nur P .

Keine Variation der Symmetrieelemente 1 oder i . In jeder Klasse eine einzige Raumgruppe:

$$P1; P_i. \quad [1-2]$$

Monoklines System

Translationsgitter: $P, C [A, I]$.

Symmetrievariationen:

Klasse	Symmetrieelemente		Symmetriezentren
	// Y	$\perp Y$	
m	—	$m; c [a; n]$	—
2	}	—	—
$2i$		—	$i; i^z; [i^x; i^{xz}]$

Weil im monoklinen System zur X - und zur Z -Achse jede auf Y senkrechte Gittergerade gewählt werden kann, sind meist mehrere Aufstellungen der Raumgruppen möglich; die alternativen Symbole sind in eckige Klammern gesetzt. Im basiszentrierten Gitter C treten nach Tab. 3 zusammen auf: 2 und $2_1''$, m (und a''), c (und n''), i (und i^{xy}).

Die monoklinen Raumgruppen sind demnach: in der Klasse m

$$Pm, Pc [Pa, Pn], Cm [Am, Im], Cc [Aa, Ic \text{ oder } Ia], \quad [3-6]$$

$$\text{in } 2: P2, P2_1, C2 [A2, I2], \quad [7-9]$$

$$\text{in } 2i: P2i, P2i^z [P2i^x, P2i^{xz}], P2_1i, P2_1i^z [P2_1i^x, P2_1i^{xz}], \\ C2i [A2i, I2i], C2i^z [A2i^x, I2i^x \text{ oder } I2i^z]. \quad [10-15]$$

Rhombisches System

Translationsgitter: $P, A [B], C, I, F$.

Symmetrievariationen:

Klasse	Symmetrieelemente		Inversionszentren
	// Z	// Y $\perp Y$	
$2m$	—	$\left\{ \begin{array}{l} m; c; a; n; m''; c''; a''; n'' \\ \text{im } F\text{-Gitter: } v'' \end{array} \right.$	—
22	}	—	—
$22i$		$2; 2_1 \quad 2; 2_1; 2^x; 2_1^x$	$i; i^x; i^{xy}; i^y;$ in F -Gittern auch i^z

Von den 16 Kombinationen der Klasse $2m$ werden nach II, 5 einige durch Vertauschung der X - und Y -Achse paarweise gleich. Kombinationen mit um $b/4$ gegen 2 oder 2_1 versetzten Symmetrieebenen ohne Gleitkomponente a , also mit m'' oder c'' , gehen durch Drehen um 90° um die Z -Richtung in die Kombinationen mit unversetzten Ebenen über. Nur durch die Aufstellung unterscheiden sich (nach II, 5) auch $2_1m - 2_1c$ und $2_1a'' - 2_1n''$. Es bleiben daher nur zehn primitive Raumgruppen übrig:

$$P2m, P2c, P2a, P2n, P2_1m, P2_1a, P2_1n, \\ P2a'', P2n'', P2_1a''. \quad [16-25]$$

Die Raumgruppen [16-25] sind durch die Symmetrieelemente auf die Koordinatenachsen festgelegt. Für die einfach-flächenzentrierten Gitter sind daher die Lagen A , B und C in Betracht zu ziehen. Die basiszentrierte Fläche C steht senkrecht auf der einzigen Symmetriechse. Geht man bei der Ableitung der Raumgruppen mit A - oder B -Gitter nicht von [16-25], sondern von allen 16 Kombinationen aus, so braucht nur eines der beiden Gitter berücksichtigt zu werden. In der A -Zentrierung erscheinen die Achsen 2 und 2_1 , die Ebenen m und c sowie a und n stets paarweise, um $b/4$ ($= y$) gegeneinander verschoben. Daher sind in den vier Raumgruppen

$$A2m, A2c, A2a, A2n \quad [26-29]$$

alle 16 Kombinationen enthalten.

Zur Ableitung der basis- und der innenzentrierten Gruppen sind nach Tab.3 jeweils vier der primitiven Gruppen [16-25] zusammenzufassen. Beim C -Gitter sind es: $P2m, P2a'', P2a = 2m''$; $P2c, P2n''$, $P2n = 2c''$; $P2_1m, P2_1a'', P2_1a = 2c''$, $2_1m'' = P2_1n''$. Es gibt danach drei C -Gruppen

$$C2m, C2c, C2_1m. \quad [30-32]$$

Ebenso führen die Raumgruppen $P2m, P2n'', P2_1n, 2_1m'' = P2_1n$; $P2c, P2a'', P2_1a, 2_1c'' = P2_1a$; $P2a, 2c'' = P2n, 2_1c = P2_1m, P2_1a''$ zu den innenzentrierten Raumgruppen

$$I2m, I2c, I2a. \quad [33-35]$$

In der allseitig-flächenzentrierten Raumgruppe

$$F2m \quad [36]$$

⁵ Die Symbole ohne P beziehen sich auf die Aufstellungen, in denen X - und Y -Achse gegenüber den Aufstellungen [16-25] vertauscht sind.

sind, ebenfalls nach Tab. 3, alle 16 Kombinationen enthalten. Weil im F -Gitter außer 2 stets 2_1^x vorkommt, gibt es auch nur eine Kombination mit v :

$$F2v^n. \quad [37]$$

Von den acht Kombinationen der Klasse 22 sind nach II, 5 nur vier in der Symmetrie verschieden: 1. Alle drei Achsen sind Drehungsachsen: dann müssen sie sich in einem Punkt schneiden. 2. Nur zwei Achsen sind Drehungsachsen; die Schraubungsachse als dritte schneidet beide und trennt sie um eine Viertelperiode in der Schraubungsrichtung. 3. Zwei Achsen sind Schraubungsachsen, die in *einer* Ebene senkrecht zur Drehungsachse liegen und deren Schnittpunkt um je eine Viertelperiode in Richtung der beiden Schraubungsachsen gegen die Drehungsachse verschoben ist. 4. Alle drei Achsen sind Schraubungsachsen, von denen *eine* an Stelle der Drehungsachse im vorstehenden Fall tritt und die beiden anderen wie im Fall 2 um eine Viertelperiode auseinanderbringt. Wählt man die singuläre Achse zur Z -Achse, so erhalten die vier Raumgruppen die Symbole

$$P22, P2_12, P22_1^x, P2_12_1^x. \quad [38-41]$$

Das basiszentrierte Gitter enthält nach Tab. 3 je vier primitive Kombinationen, entweder 22, 2_1 , 2_2^x , 2_2^x oder 2_12 , 2_12_1 , 2_2^x , $2_12_1^x$ und kommt daher nur in zwei Raumgruppen

$$C22, C2_12 \quad [42-43]$$

vor. Weil diese schon alle acht Kombinationen enthalten, erweisen sich Raumgruppen mit A - oder B -Gitter nur als andere Aufstellungen von [42-43].

Die beiden innenzenrierten Gruppen setzen sich aus 22, 2_2^x , 2_12_1 , 2_12^x und aus 2_12 , $2_12_1^x$, 2_2 , 2_2^x zusammen:

$$I22, I2_12. \quad [44-45]$$

Alle acht Kombinationen ergeben die einzige allseitig-flächenzentrierte Raumgruppe

$$F22. \quad [46]$$

Die Raumgruppen der Klasse $22i$ lassen sich von denen der Klasse 22 [38-46] durch Hinzufügen eines Inversionszentrums in einer der acht Lagen $[000]$, $[\frac{1}{4}00] \cap$, $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0] \cap$, $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ ableiten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß für die Kombination mit 22 die drei

Lagen $[\frac{1}{4}00] \cap (i^x, i^y, i^z)$ gleichartig sind und ebenso die drei Lagen $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0] \cap (i^{xy}, i^{yz}, i^{zx})$. In $P_{21}2$ sind die XZ - und die YZ -Ebene gleichartig, jedoch um $c/4$ gegeneinander verschoben, was die Gleichartigkeit von i mit i^z , i^x mit i^{yz} , i^y mit i^{xz} , i^{xy} mit i^r bewirkt. Bei $P22_1^x$ sind die X - und die Y -Richtung und damit die Zentren i^x und i^y , sowie i^{xz} und i^{yz} gleichartig. In $P_{21}2_1^r$ schließlich sind sowohl alle drei Achsen als auch, von einer Verschiebung parallel Z abgesehen, die XZ - und die YZ -Ebene gleichartig und somit auch alle Inversionszentren auf den Schraubungsachsen, sowie für sich die beiden Zentren i^y und i^{xz} , die auf keiner Schraubungsachse liegen. Unter den 32 primitiven Kombinationen sind daher nur 16 in der Symmetrie verschiedene Raumgruppen

$$\begin{aligned} &P22i, P22i^z, P22i^{xy}, P22i^r, \\ &P22_1^xi, P22_1^xi^x, P22_1^xi^z, P22_1^xi^{xy}, P22_1^xi^{yz}, P22_1^xi^r, \\ &P_{21}2i, P_{21}2i^x, P_{21}2i^y, P_{21}2i^r, P_{21}2_1^xi, P_{21}2_1^xi^y. \end{aligned} \quad [47-62]$$

Alle zentrierten Gitter leiten sich von [42-46], d. h. von den Kombinationen 22 und 2_12 ab. In ihnen treten die in der letzten Spalte der Tab.3 genannten Inversionszentren oder gemeinsam verschobene Paare von Zentren zusammen auf. Für das basiszentrierte Gitter 22 ist jedoch weder i^z mit i^x und i^y noch i^{xy} mit i^{xz} und i^{yz} gleichartig, so daß sich nicht zwei, sondern vier C -Raumgruppen ergeben:

$$C22i, C22i^x, C22i^z, C22i^{xz}. \quad [63-66]$$

Aus [43-46] folgen unter Berücksichtigung der Tab.3 und des zu $22i$ einleitend Gesagten die Raumgruppen

$$\begin{aligned} &C_{21}2i, C_{21}2i^x, I22i, I22i^x \\ &I_{21}2i, I_{21}2i^x, F22i \end{aligned} \quad [67-73]$$

sowie $I_{21}2i''$ und $F22i^r$; $I_{21}2i''$ geht jedoch durch zyklische Vertauschung der Symmetrieachsen in $I_{21}2i^x$ über, und $F22i^r$ ist, weil sich in $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ wie in $[000]$ je drei Drehungsachsen rechtwinklig schneiden, gleich $F22i$ und nur um $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ dagegen verschoben. Aus dem gleichen Grunde gibt es nur eine Kombination mit i^e :

$$F22i^e. \quad [74]$$

Hexagonales System

Translationsgitter: P , bei den Klassen 3 , $3i$, $3m$, 32 und $32i$ außerdem R .

Symmetrievariationen:

Klasse	Symmetrieelemente		Inversionszentren,	
	// Z^1	// Y	$\perp Y$	Hauptspiegelungsebenen
3	3; $3_1; 3_2$	—	—	—
$3i$	3. ($3_1, 3_2$)	—	—	i
$3m$	3. ($3_1, 3_2$)	$m'; c'^2$	$m; c$	—
32	3; $3_1; 3_2$	2	$2'^2$	—
$32i$	3. ($3_1, 3_2$)	2	$2'$	$i; i^z$
$3p$	nur 3	—	—	p
$32p$		2	$2'$	$p; p^z$
6	6: 6_1 bis 6_5	—	—	—
$6i$	6: 6_3	—	—	i
$6m$	6: 6_3	— ³	$m; c$	—
62	6: 6_1 bis 6_5	2	— ³	—
$62i$	6: 6_3	2	— ³	$i; i^z$

¹ Achsen mit Windungssinn sind neben i , m oder p in primitiven Translationsgittern nicht möglich; in rhomboedrischen Gittern, treten, auch neben i und m , alle drei Achsenarten 3, 3_1 und 3_2 zusammen auf.

² m' , c' , $2'$ sind mit R nicht vereinbar.

³ m' , c' , $2'$ folgen zwangsläufig aus Kombinationen 6zähliger Achsen mit 2 bzw. m oder c .

Die Variationen ergeben unmittelbar die 52 hexagonalen Raumgruppen, darunter 7 rhomboedrische:

$P3, P3_1, P3_2, R3,$
 $P3i, R3i,$
 $P3m, P3c, P3m', P3c', R3m, R3c,$
 $P32, P3_12, P3_22, P32', P3_12', P3_22', R32,$
 $P32i, P32i^z, P32'i, P32'i^z, R32i, R32i^z,$
 $P3p,$
 $P32p, P32p^z, P32'p, P32'p^z,$
 $P6, P6_1, P6_2, P6_3, P6_4, P6_5,$
 $P6i, P6_3i,$
 $P6m, P6c, P6_3m, P6_3c,$
 $P62, P6_12, P6_22, P6_32, P6_42, P6_52,$
 $P62i, P6_32i, P62i^z, P6_32i^z.$

[75—126]

Tetragonales System

Translationsgitter: P, I .

Symmetrievariationen (vgl. Abb. 3):

Klasse	Symmetrieelemente			Inversionszentren
	// Z	// Y	$\perp Y$	
$\bar{4}$	$\bar{4}$	—	—	—
$\bar{4}2$	$\bar{4}$	$2; 2_1^x; 2^z; 2_1^{xz}; (2^{xz})$	—	—
$= \bar{4}m$	$\bar{4}$	—	$m; c; a^y; n^y$	—
4	$4; 4_1; 4_2; 4_3$	—	—	—
$4i$	$4; 4_2; (4_1)$	—	—	$i; i^{xy}; (i^x)$
$4m$		—	$m; c; a^y; n^y;$ $(a; n)$	—
42	$4; 4_1; 4_2; 4_3$	$2; 2_1^x$	—	—
$42i$	$4; 4_2; (4_1)$	$2; 2_1^x$	—	$i; i^{xy}; i^z; i^r; (i^x; i^{xz})$

Beim innen-zentrierten Gitter (Abb. 5 und Tab. 3) treten nur zusammen auf: 4 und 4_2 , 4_1 und 4_3 , 2 und 2_1^x (in der Lage 2_1^{xz}) Y , m und n^y , c und a^y , $\bar{4}^{2x,z}$ neben $\bar{4}$. Die eingeklammerten Elemente erscheinen nur in I -Gittern.

Hieraus folgen automatisch die 68 tetragonalen Raumgruppen:

$P\bar{4}, I\bar{4},$
 $P\bar{4}2, P\bar{4}2_1^x, P\bar{4}2^z, P\bar{4}2_1^{xz},$
 $P\bar{4}m, P\bar{4}c, P\bar{4}a^y, P\bar{4}n^y,$
 $I\bar{4}2, I\bar{4}2_1^x, I\bar{4}m, I\bar{4}c;$
 $P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1;$
 $P4i, P4_2i, P4i^{xy}, P4_2i^{xy}, I4i, I4_1i^x;$
 $P4m, P4c, P4a^y, P4n^y,$
 $P4_2m, P4_2c, P4_2a^y, P4_2n^y,$
 $I4m, I4c, I4_1a, I4_1n;$
 $P42, P4_12, P4_22, P4_32,$
 $P42_1^x, P4_12_1^x, P4_22_1^x, P4_32_1^x, I42, I4_12;$
 $P42i, P42i^{xy}, P42i^z, P42i^r,$
 $P42_1^xi, P42_1^{xi^{xy}}, P42_1^{xi^z}, P42_1^{xi^r},$
 $P4_22i, P4_22i^{xy}, P4_22i^z, P4_22i^r,$
 $P4_22_1^xi, P4_22_1^{xi^{xy}}, P4_22_1^{xi^z}, P4_22_1^{xi^r},$
 $I42i, I42i^z, I4_12i^x, I4_12i^{xz}.$

Kubisches System

Translationsgitter: P, I, F .

Das Symmetriegerüst im kubischen System wird von den vier 3-zähligen Achsen und den drei aufeinander senkrechten 2- oder 4-zähligen Achsen gebildet. Die Elementarzelle, der Würfel, ist ein spezielles Rhomboeder: das kubische Gitter infolgedessen ein spezielles rhomboedrisches, in dem Schraubungsachsen 3_1 und 3_2 neben 3-zähligen Drehungsachsen zwangsläufig erscheinen und daher für die Ableitung der Raumgruppen nicht berücksichtigt zu werden brauchen.



Abb. 8

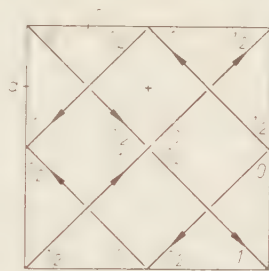


Abb. 9

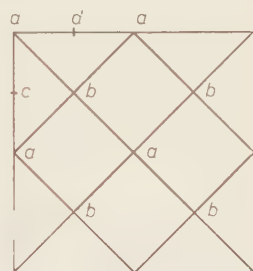


Abb. 10

Abb. 8. Projektion der 3-zähligen Achsen des 23-Achsenkomplexes. Schnittpunkte 3-zähliger Achsen liegen in den Würfellecken in $z = 0$ und 1, in der Würfelmitte in $z = \frac{1}{2}$

Abb. 9. Projektion der 3-zähligen Achsen des $2_1^3 3$ -Achsenkomplexes. Die Zahlen geben die z -Koordinaten der Achsendurchstoßpunkte durch Würfelflächen wieder; $+$ = b

Abb. 10. Projektion der 3-zähligen Achsen des $F23$ -Achsenkomplexes. Schnittpunkte der 3-zähligen Achsen: a in $z = 0, \frac{1}{2}$ und 1, b in $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$

Die drei Hauptachsen werden durch jede 3-zählige Drehungsachse zyklisch vertauscht; dazu gibt es, wie bei der Klasse 22 gezeigt, nur die zwei Möglichkeiten von $P22$ und $P2_1^{xz}$ oder, um $a/4, c/4$ ($= xz$) verschoben, ebenfalls in zyklischer Anordnung, $P2_1^{xz}$ mit der dritten Achse $2_1^{yz}/X$. In diesen beiden zyklischen Aufstellungen geht eine 3-zählige Drehungsachse durch $[000]$. Den Verlauf aller 3-zähligen Drehungsachsen zeigt für den ersten Fall, dem das Symbol $P23$ zugeordnet sei, die Abb. 8, für den zweiten, mit dem Symbol $P2_1^{xz} 3$, die Abb. 9. Die Konfiguration der Symmetrieachsen um die Punkte $[000]$ und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ist in beiden Fällen die gleiche. Das allseitig-flächenzentrierte Gitter verlangt dieselbe Konfiguration auch in $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0] \cap$ und

in $[00\frac{1}{2}] \cap Q$, wodurch ein Achsengerüst $P23$ mit halber Gitterkonstante entsteht: $F23$ (Abb. 10). In den Klassen $23m = \bar{4}3$, 43 und $43i$ sind die 2-zähligen Hauptachsen durch 4-zählige ersetzt; sie sind in den Abb. 8 bis 10 durch Buchstaben bezeichnet, deren Bedeutung sich aus den Tab. 4 bis 6 ergibt.

Tabelle 4. Symmetrieelemente der Kombinationen $P23$ und $I23$ (Abb. 8)

Lage:	$a(P \text{ und } I)$	$b(P)$	$b(I)$	$c(I)$
Symmetrieachsen:	2	2	2	2_1
	$\bar{4}$	2	$\bar{4}^{2x,z}$	2_1
	4	2	4_2^{2x}	2_1
	2	4_2^{2x}		

Symmetriezentren: i oder i^r (I -Gitter: i und i^r),
Zwischensymmetrieebenen: m oder n (I -Gitter: $m = n$)

Tabelle 5. Symmetrieelemente der Kombinationen $P2_1^x3$ und $I2_1^x3$ (Abb. 9)

Lage:	$a(P \text{ und } I)$	$b(P)$	$b(I)$	$c(I)$
Symmetrieachsen:	2_1	2_1	2_1	2
	4_1	2_1	4_3	$\bar{4}-c$
	2_1	4_3		

Symmetriezentren: i ; die Lage i^r ist deckbar mit i (die Lagen entsprechen in der vorgenommenen Verschiebung xz den gleichartigen Lagen i^{xz} und i^y der Raumgruppe $P2_12_1^x3[62]$).

Zwischensymmetrieebenen: nur v in innenzentrierten Raumgruppen.

Tabelle 6. Symmetrieelemente der Kombination $F23$ (Abb. 10)

Lage:	a	b	c	d	a	b
Symmetrieachsen:	2	2	2_1	2_1		
	$\bar{4}$	$\bar{4}^z$	2_1	2_1		
	$\bar{4}^z$	$\bar{4}$	2_1	2_1		
	4	4_2	2_1	2_1		
			4_1	4_3	2	2

Symmetriezentren: i oder i^r für die ersten vier Kombinationen, i^e oder i^{-e} für $F4_1^x3$ und auch für $F23$; in $F23$ lassen sich alle Symmetrieelemente durch Translation um $a/2$, $b/2$, $c/2$ ($= r$) zur Deckung bringen. Die Achsen 4_1 und 4_3 können in den Lagen c und d vertauscht werden: es sind $F4_1^x3$ und $F4_3^x3$ wie auch $F4_1^x3i^e$ und $F4_3^x3i^e$ um r gegeneinander verschoben, d. h. $F4_3^x3i^e$ ist gleich $F4_1^x3i^{-e}$.

Zwischensymmetrieebenen: m oder n (v würde zusätzliche Innenzentrierung, also Halbierung der Identitätsperioden bedingen).

Wie für die vorher diskutierten Systeme seien auch für das kubische System die Symmetrievariationen in Tabellenform zusammengestellt:

Klasse		Symmetrieachsen			Symmetrieebenen oder-zentren		
	für	P	I	F	P	I	F
23		23	23	23	—	—	—
		2_1^x3	2_1^x3	—	—	—	—
23i		23	23	23	$i; i^r$	i	$i; i^e$
		2_1^x3	2_1^x3	—	i	i	—
23m		23	23	23	$m; n$	$m = n$	$m; n$
		2_1^x3	2_1^x3	—	—	ν	—
43	43;	$4_2^{2x}3$	43	43	—	—	—
	4_1^x3 ;	$4_3^{-x}3$	4_1^x3	4_1^x3	—	—	—
43i	43;	$4_2^{2x}3$	43	43	$i; i^r$	i	$i; i^r$
	—		4_1^x3	4_1^x3	i	i	$i^e; i^{-e}$

Die Kombination der Achsen mit Ebenen und Zentren, für P, I, F gesondert ausgeführt, ergeben unmittelbar die 36 kubischen Raumgruppen:

$P23, P2_1^x3, I23, I2_1^x3, F23,$
 $P23i, P23i^r, P2_1^x3i, I23i, I2_1^x3i, F23i, F23i^e,$
 $P23m, P23n, I23m, I2_1^x3\nu, F23m, F23n,$
 $P43, P4_2^{2x}3, P4_1^x3, P4_3^{-x}3, I43, I4_1^x3,$
 $F43, F4_1^x3,$
 $P43i, P43i^r, P4_2^{2x}3i, P4_2^{2x}3i^r, I43i, I4_1^x3i,$
 $F43i, F43i^r, F4_1^x3i^e, F4_1^x3i^{-e}.$

[195—230]

Es war zweckmäßig, bei der *Ableitung* der zentrosymmetrischen Raumgruppen die Inversionszentren in die festgehaltenen Drehungsgruppen an die dafür zulässigen Orte einzufügen. Für die Strukturforschung ist es jedoch vorteilhaft, ein Inversionszentrum in den Ursprung [000] zu bringen. Im allgemeinen läßt sich das durch eine Verschiebung des Symmetriekomplexes erreichen. Zunächst würde dann etwa $P23(i)^r$ — die Klammer ist hier als Hinweis darauf eingefügt, daß r sich *nur* auf i bezieht — in $P(23) \text{ } ^ri$ übergeführt. Es ist aber (wegen II, 2) zu $(23)^{-r}$ stets $(23)^r$ gleichartig, sofern der Index r (oder ein anderer) sich aus Viertelperioden zusammensetzt. $P(23)^ri$ und $P23(i)^r$ sind also zwei Lagen derselben Raumgruppe, nur um r gegeneinander verschoben. Man kann auf die Klammern verzichten, wenn

Tabelle 7. *Symbole der 230 Raumgruppen*
 (links: hier gebrauchte Symbole, rechts: Symbole nach
 SCHOENFLIES — HERMANN-MAUGUIN)

$P1$	C_1^1-P1	$P22_1^x$	$D_2^3-P2_12$	$P3m$	C_{3v}^1-P3m1
		$P2_12$	$^2-P222_1$	$P3c$	$^3-P3c1$
Pi	$C_i^1-P\bar{1}$	$P2_12_1^x$	$^4-P2_12_12_1$	$P3m'$	$^2-P31m$
		$C22$	$^6-C222$	$P3c'$	$^4-P31c$
Pm	C_s^1-Pm	$C2_12$	$^5-C222_1$	$R3m$	^5-R3m
Pc	^2-Pc	$I22$	$^8-I222$	$R3c$	^6-R3c
Cm	^3-Cm	$I2_12$	$^9-I2_12_12_1$		
Cc	^4-Cc	$F22$	$^7-F222$	$P32$	D_3^2-P321
				$P3_12$	$^4-P3_121$
$P2$	C_2^1-P2	$P22_i$	D_{2h}^1-Pmmm	$P3_22$	$^6-P3_221$
$P2_1$	$^2-P2_1$	$P22_i^z$	^3-Pccm	$P32'$	$^1-P312$
$C2$	$^3-C2$	$P22_i^{xy}$	^4-Pban	$P3_12'$	$^3-P3_112$
		$P22_i^r$	^2-Pnmm	$P3_22'$	$^5-P3_212$
$P2_i$	C_{2h}^1-P2/m	$P22_i^x$	^9-Pbam	$R32$	$^7-R32$
$P2_i^z$	$^4-P2/c$	$P22_i^{xz}$	$^{11}-Pbma$		
$P2_1i$	$^2-P2_1/m$	$P22_i^{yz}$	$^{12}-Pnmm$	$P32_i$	$D_{3d}^3-P\bar{3}m1$
$P2_1i^z$	$^5-P2_1/c$	$P22_i^{xyz}$	$^{13}-Pmmn$	$P32_i^z$	$^4-P\bar{3}c1$
$C2_i$	$^3-C2/m$	$P22_i^{xy}$	$^{14}-Pcnb$	$P32'_i$	$^1-P\bar{3}1m$
$C2_i^z$	$^6-C2/c$	$P22_i^{yz}$	$^{10}-Pccn$	$P32'_i^z$	$^2-P\bar{3}1c$
		$P2_12_i$	^5-Pcmm	$R32_i$	$^5-R\bar{3}m$
$P2m$	C_{2v}^1-Pmm2	$P2_12_i^x$	^8-Pcaa	$R32_i^z$	$^6-R\bar{3}c$
$P2c$	$^3-Pcc2$	$P2_12_i^y$	^7-Pnmb		
$P2a$	$^4-Pma2$	$P2_12_i^r$	^6-Pbnn	$P3p$	$C_{3h}^1-P\bar{6}$
$P2n$	$^6-Pcn2$	$F2_12_1^x$	$^{16}-Pnam$		
$P2_1m$	$^2-Pcm2_1$	$P2_12_1^{xy}$	$^{15}-Pcab$	$P32p$	$D_{3h}^3-P\bar{6}2m$
$P2_1a$	$^5-Pca2_1$	$C22_i$	$^{19}-Cnmm$	$P32'_p$	$^1-P\bar{6}m2$
$P2_1n$	$^7-Pmn2_1$	$C22_i^x$	$^{21}-Cmma$	$P32p^z$	$^4-P\bar{6}2c$
$P2a^y$	$^8-Pba2$	$C22_i^z$	$^{20}-Cccm$	$P32'_p^z$	$^2-P\bar{6}c2$
$P2n^y$	$^{10}-Pnn2$	$C22_i^{xz}$	$^{22}-Ccca$		
$P2_1a^y$	$^9-Pna2_1$	$C2_12_i$	$^{17}-Ccnm$	$P6$	C_6^1-P6
$A2m$	$^{14}-Amm2$	$C2_12_i^x$	$^{18}-Ccmb$	$P6_1$	$^2-P6_1$
$A2c$	$^{15}-Abm2$	$I22_i$	$^{25}-Immm$	$P6_2$	$^4-P6_2$
$A2a$	$^{16}-Ama2$	$I22_i^x$	$^{26}-Imcb$	$P6_3$	$^6-P6_3$
$A2n$	$^{17}-Aba2$	$I2_12_i$	$^{28}-Icmm$	$P6_4$	$^5-P6_4$
$C2m$	$^{11}-Cmm2$	$I2_12_i^x$	$^{27}-Icab$	$P6_5$	$^3-P6_5$
$C2c$	$^{13}-Ccc2$	$F22_i$	$^{23}-Fmmm$		
$C2_1m$	$^{12}-Ccm2_1$	$F22_i^e$	$^{24}-Fddd$	$P6_i$	C_{6h}^1-P6/m
$I2m$	$^{20}-Imm2$	$P3$	C_3^1-P3	$P6_3i$	$^2-P6_3/m$
$I2c$	$^{21}-Iba2$	$P3_1$	$^2-P3_1$		
$I2a$	$^{22}-Ima2$	$P3_2$	$^3-P3_2$	$P6m$	C_{6v}^1-P6mm
$F2m$	$^{18}-Fmm2$	$R3$	$^4-R3$	$P6c$	^2-P6cc
$F2v^7$	$^{19}-Fdd2$	$P3_i$	$C_{3i}^1-P\bar{3}$	$P6_3m$	$^3-P6_3cm$
		$R3_i$	$^2-R\bar{3}$	$P6_3c$	$^4-P6_3mc$
$P22$	D_2^1-P222			$P62$	D_6^1-P622

Tabelle 7 (Fortsetzung)

$P6_12$	$D_6^2-P6_122$	$P4c$	C_{4v}^5-P4cc	$I4_12i^{xz}$	$D_{4h}^{19}-I4_1/amd$
$P6_22$	$^4-P6_222$	$P4a^y$	^2-P4bcm		
$P6_32$	$^6-P6_322$	$P4n^y$	^6-P4nc	$P23$	T^1-P23
$P6_42$	$^5-P6_422$	$P4_2m$	$^7-P4_2mc$	$P2_1^x3$	$^4-P2_13$
$P6_52$	$^3-P6_522$	$P4_2c$	$^3-P4_2cm$	$I23$	$^3-I23$
		$P4_2a^y$	$^8-P4_2bc$	$I2_1^x3$	$^5-I2_13$
$P62i$	D_h^1-P6/mmm	$P4_2n^y$	$^4-P4_2nm$	$F23$	$^2-F23$
$P62iz$	$^2-P6/mcc$	$I4m$	^9-I4mm		
$P6_32i$	$^3-P6/mmc$	$I4c$	$^{10}-I4cm$	$P23i$	T_h^1-Pm3
$P6_32iz$	$^4-P6/mcm$	$I4_1a$	$^{12}-I4_1cd$	$P23i^r$	$^2-Pn3$
		$I4_1n$	$^{11}-I4_1md$	$P2_1^x3i$	$^6-Pa3$
$P\bar{4}$	$S_4^1-P\bar{4}$			$I23i$	$^5-Im3$
$I\bar{4}$	$^2-I\bar{4}$	$P42$	D_4^1-P422	$I2_1^x3i$	$^7-Ia3$
		$P4_2^x$	$^2-P4_212$	$F23i$	$^3-Fm3$
$P\bar{4}2$	$D_{2d}^1-P\bar{4}2m$	$P4_12$	$^3-P4_122$	$F23ie$	$^4-Fd3$
$P\bar{4}2_1^x$	$^3-P\bar{4}2_1m$	$P4_12_1^x$	$^4-P4_12_12$		
$P\bar{4}2^x$	$^2-P\bar{4}2c$	$P4_2$	$^5-P4_222$	$P23m$	$T_d^1-P\bar{4}3m$
$P\bar{4}2_1^x2^x$	$^4-P\bar{4}2_1c$	$P4_22_1^x$	$^6-P4_22_12$	$P23n$	$^4-P\bar{4}3n$
$P\bar{4}m$	$^5-P\bar{4}m2$	$P4_32$	$^7-P4_322$	$I23m$	$^3-I\bar{4}3m$
$P\bar{4}c$	$^6-P\bar{4}c2$	$P4_32_1^x$	$^8-P4_32_12$	$I2_1^x3v$	$^6-I\bar{4}3d$
$P\bar{4}a^y$	$^7-P\bar{4}b2$	$I42$	$^9-I422$	$F23m$	$^2-F\bar{4}3m$
$P\bar{4}n^y$	$^8-P\bar{4}n2$	$I4_12$	$^{10}-I4_122$	$F23n$	$^5-F\bar{4}3c$
$I\bar{4}2$	$^{11}-I\bar{4}2m$				
$I\bar{4}2^x$	$^{12}-I\bar{4}2d$	$P42i$	D_{4h}^1-P4/mmm	$P43$	O^1-P432
$I\bar{4}m$	$^9-I\bar{4}m2$	$P42iz$	$^2-P4/mcc$	$P4_2^x3$	$^2-P4_332$
$I\bar{4}c$	$^{10}-I\bar{4}c2$	$P42i^{xy}$	$^3-P4/nbm$	$P4_1^x3$	$^7-P4_132$
		$P42i^r$	$^4-P4/nnc$	$P4_3^x3$	$^6-P4_332$
$P4$	C_4^1-P4	$P4_2^x1i$	$^5-P4/nbm$	$I43$	$^5-I432$
$P4_1$	$^2-P4_1$	$P4_2^x1iz$	$^6-P4/mnc$	$I4_1^x3$	$^8-I4_132$
$P4_2$	$^3-P4_2$	$P4_2^x1i^{xy}$	$^7-P4/nmm$	$F43$	$^3-F^432$
$P4_3$	$^4-P4_3$	$P4_2^x1i^r$	$^8-P4/ncc$	$F4_1^x3$	$^4-F^4_132$
$I4$	$^5-I4$	$P4_22i$	$^9-P4_2/nmc$		
$I4_1$	$^6-I4_1$	$P4_22iz$	$^{10}-P4_2/mcm$	$P43i$	O_h^1-Pm3m
		$P4_22i^{xy}$	$^{11}-P4_2/nbc$	$P43i^r$	$^2-Pn3n$
$P4i$	C_{4h}^1-P4/m	$P4_22i^r$	$^{12}-P4_2/nmm$	$P4_2^x3i$	$^3-Pm3n$
$P4i^{xy}$	$^3-P4/n$	$P4_2^x2_1i$	$^{13}-P4_2/mbc$	$P4_2^x3i^r$	$^4-Pn3m$
$P4_2i$	$^2-P4_2/m$	$P4_2^x2_1iz$	$^{14}-P4_2/nmm$	$I43i$	$^9-Im3m$
$P4_2i^{xy}$	$^4-P4_2/n$	$P4_2^x2_1i^{xy}$	$^{15}-P4_2/nmc$	$I4_1^x3i$	$^{10}-Ia3d$
$I4i$	$^5-I4/m$	$P4_2^x2_1i^r$	$^{16}-P4_2/nem$	$F43i$	$^5-Fm3m$
$I4_1^x1i$	$^6-I4_1/a$	$I42i$	$^{17}-I4/mmm$	$F43i^r$	$^6-Fm3c$
		$I42iz$	$^{18}-I4/mcm$	$F4_1^x3ie$	$^7-Fd3m$
$P4m$	C_{4v}^1-P4mm	$I4_12ix$	$^{20}-I4_1/acd$	$F4_1^x3ie$	$^8-Fd3c$

man generell unter einem *Index am i* die Verschiebung aller Symmetrieelemente gegen das Inversionszentrum in [000] versteht. Es gibt jedoch fünf allseitig-flächenzentrierte Raumgruppen, in denen die Ver-

schiebungskomponenten Achtelperioden sind: $F22i^o$, $F23i^o$, $F43i^o$, $F4_1^x3i^o$, $F4_1^x3i^{-o}$. Hier wiederholen sich im Abstand $2o$ nicht die gleichen Anordnungen von Symmetrieelementen; so folgt z. B. in allen fünf Raumgruppen auf eine Gleitspiegelungsebene mit Gleitrichtung parallel *einer* Zellenflächendiagonalen nach einer $(b/4)$ -Periode eine dazu parallele v -Ebene mit Gleitrichtung längs der *anderen* Diagonalen. In diesen Fällen muß streng zwischen $F(22)^oi$, dem das Symbol $F22i^o$ zugeordnet sein soll, und $F22(i)^o$ usw. unterschieden werden. Bei den Symbolen $F(4_1^x3)^oi = F4_1^x3i^o = F4_1^x3(i)^{-o}$ und $F4_1^x3(i)^o = F(4_1^x3)^{-oi} = F4_1^x3i^{-o}$ handelt es sich sogar um zwei verschiedene Raumgruppen: bei der ersten liegen die Drehinversionszentren $\bar{4}$ auf den 3-zähligen Drehungsachsen, bei der zweiten auf 4-zähligen Drehspiegelungsachsen zwischen zwei Durchkreuzungspunkten der 3-zähligen Achsen (Abb. 6).

Jeder Vorschlag einer neuen Nomenklatur bedarf einer Rechtfertigung. Die Hermann-Mauguinschen Symbole sind, mit geringen Änderungen, seit fast einem Vierteljahrhundert im Gebrauch. Sie scheinen aber, über den Anlaß zu der hier durchgeführten Ableitung hinaus, nicht ganz zu befriedigen, denn sonst wäre das Mitführen der über die Kristallklasse hinaus nichtssagenden Schoenflieschen Symbole unverständlich. Und es wäre gut, wenn schon jetzt, noch bevor einige tausend aufgeklärter Strukturtypen in ein System gebracht werden, die Diskussion über die dazu geeignetste Raumgruppen-Nomenklatur begonnen würde.

Aus den hier mitgeteilten Symbolen läßt sich für jede Raumgruppe der Komplex von Symmetrieelementen, der zur Ableitung des allgemeinen Gitterkomplexes gerade ausreicht, unmittelbar entnehmen. Die Lage der Symmetrieelemente gegenüber den Koordinatenachsen ist bereits durch das Raumgruppensymbol eindeutig bestimmt; die Zähligkeit des allgemeinen Gitterkomplexes läßt sich aus dem Symbol herauslesen. Sogar einschließlich der, auch didaktisch wichtigen, vorbereitenden Sätze ist die hier durchgeführte Ableitung, aus der sich die Symbole zwangsläufig ergeben, wohl kaum an Kürze zu unterbieten⁶.

⁶ N. W. BELOW⁷ entwickelt eine für den Unterricht bestimmte Methode der Ableitung der 230 Raumgruppen, indem er dazu nur Symmetrieebenen verwendet. Seine Methode ist demnach eine Spezialisierung der den internationalen Tabellen zugrundeliegenden in genau entgegengesetzter Richtung als die hier dargestellte. Ihr größter Nachteil ist der Ersatz von Operationen einfacher Symmetrie (Drehungen, Inversion) durch Operationen zusammengesetzter Symmetrie (doppelte Spiegelung statt Drehung, dreifache statt Inversion). Bestechend einfach ist daher nur die Ableitung der Raumgruppen, zu deren Erzeugung Symmetrieebenen ausreichen. — Um das Aufsuchen des Inversions-

Manche Symbole in den Klassen $22i$ und $42i$ könnten durch Übertragung der Indizes vom Inversionszentrum auf die übrigen Elemente etwas gekürzt werden, z. B. $P22_1^{xyxy}$ in $P2_1^{xy}i$. Das wird sich für das rhombische System beim Übergang zu einer anderen Aufstellung immer empfehlen.

In der Tab. 7 sind die hier gebrauchten Symbole mit denen von SCHOENFLIES und der „International Tables“, letztere für die gleiche (oder eine parallele) Aufstellung verglichen. Dabei fällt eine Inkonsistenz der Tables-Nomenklatur auf: Im rhombischen System sind die Achsen in geometrischer Reihenfolge X, Y, Z geordnet, im hexagonalen und tetragonalen System steht die Z -Achse hingegen an erster Stelle hinter dem Symbol des Translationsgitters. In den hier verwendeten Symbolen nimmt die Z -Achse immer die erste Stelle ein (außer im triklinen und im monoklinen System, wo ihr keine Symmetrieachse entspricht), an zweiter Stelle steht im allgemeinen die Y -Achse (vgl. auch S. 164. zweiter Absatz); die X -Achse kommt in keinem Symbol vor, weil in ihre Richtung nur zwangsläufig bedingte Symmetrieachsen fallen.

zentrum zu erleichtern, gibt BELOW⁷ in den neuesten, erst während des Umbruchs der vorliegenden Mitteilung erschienenen Notizen den Symmetrieebenen ein Kreuzchen als Index, z. B. $Pn^{\times}n^{\times}m$ entsprechend Pn^xn^ym in der hier gebrauchten Schreibweise.

⁷ N. V. BELOW, A class-room method for derivation of the 230 space groups. Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. 8 (1957) 1—46. Russ.: Trav. Inst. Cristallogr. Acad. Sci. URSS 6 (1951) 25—62.

⁸ N. W. BELOW i E. R. KLEWZOWA, [Die einfachste Methode der Ableitung der FEDOROWSchen (Raum-)Gruppen]. Kristallografija 4 (1959) 289—292 [russ.], — [Noch über die einfachste Methode der Ableitung FEDOROWScher Gruppen.] Kristallografija 4 (1959) 473—476 [russ.].

Symbole der Gitterkomplexe

Von G. MENZER

Institut für Kristallographie und Mineralogie, Universität München

(Eingegangen am 21. August 1959)

Abstract

The lattice complexes having no degrees of freedom are derived from the same assumptions as the space groups, instead of being deduced as special cases from the general complexes appertaining to the individual space groups. In connection with this derivation symbols are assigned to the complexes. They are composed of the number of equivalent positions and of a capital letter attached as index. In addition the symbols of lattice complexes with one degree of freedom contain a small letter which refers to the rotation axis on which the point position is situated.

Auszug

Die Gitterkomplexe ohne Freiheitsgrad und mit einem Freiheitsgrad werden, aus den gleichen Voraussetzungen wie die Raumgruppen, nicht als spezielle Komplexe aus Komplexen allgemeiner Lage jeder Raumgruppe abgeleitet. Im Zusammenhang mit der Ableitung erhalten die Komplexe Symbole, die aus ihrer Zähligkeit und einem großen Buchstaben als Index bestehen. Gitterkomplexe mit einem Freiheitsgrad bekommen außerdem in ihrem Symbol einen kleinen Buchstaben, der sich auf die Drehungsachse, welche die Punktlage trägt, bezieht.

Nach P. NIGGLI Definition¹ besteht ein *Gitterkomplex* aus allen Punkten eines Gitters, die durch die Symmetrioperationen einer Raumgruppe zur Deckung gebracht werden. Zu den Raumgitteroperationen gehört auch die *Translation*. Durch sie wird jeder Gitterkomplex räumlich periodisch und unbegrenzt. Es genügt jedoch meist, die *Basis* des Komplexes zu betrachten, d. h. seine, in bezug auf die Gitterkonstanten der Raumgruppe nicht-identischen Punkte. Da jedem Gitterpunkt der Basis ein eigenes primitives Translationsgitter

¹ P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Gebr. Bornträger, Leipzig 1918—19, 135, 414ff.

zugeordnet ist, das für alle Basispunkte die gleichen Konstanten und parallele Lage hat, kann keine Unklarheit entstehen, wenn man sowohl für den unendlich ausgedehnten Komplex als auch für seine Basis das gleiche Wort gebraucht.

Im Verlauf einer Strukturanalyse ist die Ermittlung des Translationsgitters und der Raumgruppe nur eine Vorstufe der Untersuchung. Die Analyse wird erst vollständig durch die Bestimmung aller von Atomen besetzten Gitterkomplexe und ihrer Punktlagen. Dennoch haben die Gitterkomplexe, verglichen mit Translationsgittern und Raumgruppen, eine geringe Beachtung in der Literatur gefunden. Sie haben bisher sogar keine spezifischen Symbole erhalten, wenn man von der Bezeichnung durch die Zähligkeit und einen Ordnungsbuchstaben absieht, die durch R. W. G. WYCKOFF² eingeführt und später von den internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung^{3,1} übernommen wurde. Für die kubischen Komplexe ohne Freiheitsgrade hat NAOR⁵ Symbole entwickelt.

In der vorliegenden Mitteilung soll der Versuch unternommen werden, die Gitterkomplexe von etwas allgemeineren Gesichtspunkten als von den einzelnen Raumgruppen her abzuleiten und ihnen Symbole zuzuordnen⁶.

² R. W. G. WYCKOFF, The analytical expression of the results of the theory of space groups. The Carnegie Institution of Washington, Washington 1922.

³ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Band I: Gruppentheoretische Tafeln. Bornträger, Berlin 1935.

⁴ International tables for x-ray crystallography, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham 1952.

⁵ P. NAOR, Linear dependence of lattice sums. Z. Kristallogr. **110** (1958) 112—126.

⁶ Die Absicht, wie für die 230 allgemeinen Gitterkomplexe [Die reziproken Gitter allgemeiner Punktlagen der 230 Raumgruppen, Z. Kristallogr. **104** (1942) 425—445] auch für die speziellen Gitterkomplexe ihre reziproken Gitter zu berechnen und den Raumgruppen zuzuordnen, war für mich der Anlaß, nach einem übersichtlichen System der Gitterkomplexe zu suchen. Dabei stellten sich ganz unerwartete Schwierigkeiten bei der Symbolisierung der Komplexe ein; fast ein Dutzend von Symbolsystemen bot sich im Lauf der Zeit an, und jedes mußte bald einem etwas zweckmäßigeren weichen. Als ich vor langer Zeit von C. HERMANN hörte, daß er am gleichen Problem arbeitete, schlug ich ihm vor, unsere Ergebnisse aufeinander abzustimmen. Sein in diesem Band (S.142—154) veröffentlichtes System ist jedoch von dem hier entwickelten, trotz mancher Ähnlichkeit im Prinzipiellen und gelegentlich buchstäblicher Übereinstimmung im Nebensächlichen (Indizes a, b, c bei Halbierung der Gitterkonstanten, C, D, G, H für die gleichen Komplexe) so verschieden, daß ein Kompromiß wohl keinen Vorteil verspricht.

Allgemeine und spezielle Gitterkomplexe

Die Anzahl der nicht-identischen Punkte oder, anders ausgedrückt, die Anzahl der durch Symmetrieeoperationen deckbaren primitiven Translationsgitter eines Komplexes, ist seine *Zähligkeit*. Punktlagen, die ohne Änderung der Komplexzähligkeit alle drei Koordinaten ändern können, bilden *Gitterkomplexe mit drei Freiheitsgraden* oder *allgemeine Gitterkomplexe*. Die Zähligkeit des für jede Raumgruppe charakteristischen, allgemeinen Komplexes ist durch die Symmetrieelemente der Raumgruppe bestimmt als Produkt der Zähligkeiten aller Symmetrieelemente, die sich nicht aus anderen herleiten lassen; im kubischen System ist, wie bei den Flächenformen, dieses Produkt zu verdoppeln.

Liegen die Punkte eines Komplexes auf einer *Spiegelungsebene*, einer *Drehungsachse*, im Inversionszentrum oder im Drehinversionszentrum ($\bar{4}$) oder im Schnittpunkt zweier Drehungsachsen oder der 3-zähligen Drehungsachse mit der Hauptspiegelungsebene, so ergeben sie einen *speziellen Gitterkomplex* mit *zwei Freiheitsgraden* im ersten, mit *einem Freiheitsgrad* im zweiten Fall und *ohne Freiheitsgrad* in allen übrigen Fällen. Die Zähligkeit eines speziellen Gitterkomplexes ist gleich dem Quotienten aus der Zähligkeit des allgemeinen durch das Produkt der Zähligkeiten der unabhängigen Symmetrieelemente der Punktlage.

In den hemimorphen Kristallklassen 2, $2m$, 3, $3m$, 4, $4m$, 6, $6m$ haben alle Punktlagen eine gemeinsame additive Komponente p in Richtung der Z -Achse (in der Klasse 2 die gemeinsame Komponente n parallel der Y -Achse). Jeder Gitterkomplex hat hier *als Ganzes* einen Freiheitsgrad in der Z - (bei der Klasse 2 in der Y -) Richtung und daher, für sich allein genommen, einen Freiheitsgrad weniger als seine Punktlagen. In der Klasse m befinden sich die Punkte allgemeiner Lage in Komplexen mit nur einem Freiheitsgrad, die Punktlagen auf Spiegelungsebenen sogar in Komplexen ohne Freiheitsgrad. Die allgemeine Lage m, n, p der Klasse 1 stellt schließlich ebenfalls einen Gitterkomplex ohne Freiheitsgrad dar, nämlich das im Punkt $[mnp]$ beginnende primitive Translationsgitter P .

Allgemeine Gitterkomplexe können durch Besetzung spezieller Punktlagen die Lagenanordnung spezieller Komplexe annehmen. Dabei ändert sich jedoch weder die Zähligkeit des allgemeinen Komplexes noch die Symmetrie seiner Punktlagen. Ebenso können Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden als Komplexe mit einem oder ohne Freiheitsgrad, Punktlagen mit einem Freiheitsgrad als Komplexe ohne Freiheitsgrad erscheinen. Solche *Komplexe spezieller Punktlage*, die in

Analogie zu NIGGLI'S Grenzformen⁷ auch Grenzkomplexe heißen könnten, sind in fast allen Raumgruppen möglich. Sie sollen hier jedoch nicht berücksichtigt, sondern in einer späteren Mitteilung systematisch untersucht werden.

Gitterkomplexe ohne Freiheitsgrad

In Raumgruppen mit höchstens zweizähligen Symmetrieelementen (Symmetrieebenen, 2-zähligen Symmetrieachsen, Inversionszentren) sind Gitterkomplexe von Punktlagen ohne Freiheitsgrad nur in Inversionszentren oder in Schnittpunkten von drei aufeinander senkrechten Drehungsachsen möglich. In beiden Fällen ergeben die Scharen nichtidentischer Symmetrieelemente nach⁸ (II, 2) die Punkte

$$[000], [00\frac{1}{2}], [0\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}00], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \quad (1)$$

wenn man *einen* unter ihnen zum Koordinatenursprung wählt. Die Punkte (1) liegen in den hemimorphen Klassen 2 und $2m$ mit einem gemeinsamen Parameter n bzw. p auf den polaren 2-zähligen Drehungsachsen und in der Klasse m mit zwei gemeinsamen Parametern m und p auf den Spiegelungsebenen.

Die acht Punkte (1) sind die Ecken eines Parallelepipeds mit den Kanten $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$. Jeder von ihnen ist der Ausgangspunkt eines *ein-zähligen* Gitterkomplexes $1P$, d. h. des primitiven Translationsgitters P .

Die Punkte (1) können, solange nur 2-zählige Symmetrieelemente zugelassen sind, nur 2-, 4- oder 8-zählige Komplexe liefern. Verbindet man einen beliebigen Eckpunkt des Parallelepipeds mit einem jeden der übrigen sieben, so erhält man alle *zweizähligen* Komplexe (Tab. 1).

Tabelle 1. *Zweizählige Gitterkomplexe in ihren je vier Lagen*

$2P_a$	$[000, \frac{1}{2}00],$	$[0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0],$	$[00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}],$	$[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$
$2P_b$	$[000, 0\frac{1}{2}0],$	$[\frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0],$	$[00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$
$2P_c$	$[000, 00\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}00, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}],$	$[0\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$
$2A$	$[000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$
$2B$	$[000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}00, 00\frac{1}{2}],$	$[0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$
$2C$	$[000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0],$	$[\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0],$	$[00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$
$2I$	$[000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$	$[0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}],$	$[00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0].$

⁷ P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, Teil 1; 3. Aufl., Berlin 1941, S. 85. In den beiden früheren Auflagen (1920 und 1924) wurden unter *Grenzformen* die speziellen Formen, deren Flächen senkrecht auf Drehungsachsen stehen, verstanden. Als *Übergangsformen* wurden die speziellen Formen aus Flächen senkrecht zu Spiegelungsebenen und die allgemeinen Formen spezieller Lage (Grenzformen der 3. Aufl.) bezeichnet.

⁸ G. MENZER, Über Raumgruppensymbole. Z. Kristallogr. **113** (1960) 155–177.

$2P_a$, $2P_b$, $2P_c$ sind für sich primitive Translationsgitter mit halber Identitätsperiode in der durch den Index angezeigten Richtung. $2A$, $2B$, $2C$ sind das A -, B - oder C -zentrierte, $2I$ das innenzentrierte Translationsgitter.

Verbindet man einen der Punkte (1), von denen jeder zum Ursprung [000] gewählt werden kann, mit zwei anderen Punkten (1), so schließt sich ihnen dank der Translation ein vierter an, der mit den drei ersten in einer Ebene liegt. Die Punktpaare sind 2-zählige Unterkomplexe des 4-zähligen; zwei von ihnen bestimmen den dritten sowie den 4-zähligen Komplex (Tab.2).

Tabelle 2. Vierzählige Gitterkomplexe

Unterkomplexe	4-zähliger Komplex	Punktlagen
$2P_a$, $2P_b$, $2C$	$4P_{ab}$	$[000, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [00\frac{1}{2}, \dots]$
$2P_a$, $2P_c$, $2B$	$4P_{ac}$	$[000, \frac{1}{2}00, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [0\frac{1}{2}0, \dots]$
$2P_a$, $2A$, $2I$	$4A_a$	$[000, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [00\frac{1}{2}, \dots]$
$2P_b$, $2P_c$, $2A$	$4P_{bc}$	$[000, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}00, \dots]$
$2P_b$, $2B$, $2I$	$4B_b$	$[000, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [00\frac{1}{2}, \dots]$
$2P_c$, $2C$, $2I$	$4C_c$	$[000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}00, \dots]$
$2A$, $2B$, $2C$	$4F$	$[000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \dots]$

Die zweite Punktlage enthält die Punkte (1), die nicht zur ersten gehören. Die Komplexe $4P_{ab}$, $4P_{bc}$, $4P_{ca}$ sind primitive Translationsgitter mit halben Gitterkonstanten (der Raumgruppe) in den durch die Indizes angedeuteten Richtungen. Die Komplexe $4A_a$, $4B_b$, $4C_c$ bilden flächenzentrierte Gitter, die in der zur zentrierten Fläche senkrechten Richtung die halbe Gitterkonstante zur Identitätsperiode haben. Der Komplex $4F$ ist das allseitig-flächenzentrierte Gitter F .

Wird noch ein fünfter Punkt (1) hinzugenommen, so gesellen sich als Folge der Translation zu den ersten fünf noch drei weitere: der 8-zählige Komplex umfaßt alle acht Punkte (1); alle drei Identitätsperioden sind halbe Gitterkonstanten der Raumgruppe. Das Symbol ist $8P_{abc}$ oder, weil keine der Perioden ausgezeichnet und die Verwechslung mit $1P$ wegen der hohen Zähligkeit ausgeschlossen ist, abgekürzt $8P$. Alle fünfzehn 1-, 2- und 4-zähligen Komplexe aus Punkten (1) sind Unterkomplexe von $8P$.

In allen *triklinen*, *monoklinen* und *rhombischen* Raumgruppen mit primitivem Translationsgitter ist nach ⁸ ein Inversionszentrum oder ein 22-Schnittpunkt, wenn überhaupt vorhanden, in den Ursprung

gelegt; in den hemimorphen Klassen gehen die 2-zähligen Achsen, in der Klasse m die Symmetrieebenen durch $[000]$. In allen diesen Fällen gibt es für $8P$ und seine Unterkomplexe nur die Lagen (1). Raumgruppen mit zentrierten Gittern haben jedoch (⁸ Tab. 3) für Inversionszentren oder 22-Schnittpunkte noch weitere Lagen (1), die in Punkten (2) beginnen, wenn einer der Punkt (1) in $[000]$ ist:

$$\left. \begin{array}{l} \text{beim } A\text{-Gitter: in } [0\frac{1}{4}\frac{1}{4}] \\ C\text{-Gitter: in } [\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]: \quad 2//Z, \\ I\text{-Gitter: in } [\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}] \\ F\text{-Gitter: in } [\frac{1}{4}\frac{1}{4}0], [\frac{1}{4}0\frac{1}{4}], [0\frac{1}{4}\frac{1}{4}] \\ \quad \text{in } [\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]: \quad 2//Z \text{ oder } 22\text{-Schnittpunkte.} \end{array} \right\} \text{Inversionszentren} \quad (2)$$

Punkte (1) werden mit Punkten (2) nur durch Symmetrieelemente, die sich mitten zwischen je einem Punkt der beiden Lagen befinden, zur Deckung gebracht. Solche Elemente sind in den Raumgruppensymbolen⁸ entweder selbst oder in den Verschiebungsindizes durch griechische Buchstaben gekennzeichnet.

In den hier betrachteten Systemen gibt es nur zwei Raumgruppen dieser Art: $F2\pi^v$ und $F22i^v$, beide im allseitig-flächenzentrierten Gitter, mit aus (1) und (2) zusammengesetzten Komplexen:

$$\begin{aligned} 8D &= 4F [000, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}] \\ 16E &= 4F [000, \frac{1}{4}\frac{1}{4}0, \frac{1}{4}0\frac{1}{4}, 0\frac{1}{4}\frac{1}{4}]; \end{aligned}$$

beide, wie F selbst, in zwei Lagen mit den Anfangspunkten $[000]$ oder $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$.

Für die Symbole werden im Verlauf der Ableitung, dem Alphabet nach, große lateinische Buchstaben herangezogen, soweit sie noch nicht als Symbole der Translationsgitter in Anspruch genommen sind. Dadurch erhalten verwandte Komplexe nahe beieinanderstehende Buchstaben.

Die 3-, 4- und 6-zähligen Symmetrieachsen sind nur mit einem Teil der Unterkomplexe von $8P$ vereinbar; anderseits ergeben vor allem die Schraubungsachsen mit Windungssinn, die Drehinversionszentren, die Schnittpunkte von 4_2 , 6_2 und 6_4 mit 2-zähligen Drehungsachsen, besonders in Verbindung mit den 3-zähligen Drehungsachsen des kubischen Systems, mehrere meist hochzählige Gitterkomplexe.

Die 3-zähligen Achsen treten im *hexagonalen* System (⁸ Abb. 2) in drei Scharen, durch $[000]$, $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$ und $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}0]$, auf. Von den acht Lagen (1)

befinden sich nur zwei auf den 3-zähligen Achsen, $[000]$ und $[00\frac{1}{2}]$. Sie können mit den übrigen sechs keine Komplexe bilden, sondern nur allein als $1P$ oder $2P_c$ vorkommen. $[\frac{1}{2}00]$ wird durch die 3-zählige Drehungsachse in $[0\frac{1}{2}0]$ und $[-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0] = [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ übergeführt; die drei Punkte und ebenso $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ergeben 3-zählige und zusammen 6-zählige Komplexe

$$3G \text{ und } 6G_c.$$

Auf den 3-zähligen Achsen durch $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$, $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$, sowie durch $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}0]$, $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}]$ können diese vier Punkte entweder einzeln als $1P$, zu zweien als $2P_c$ oder als

$$\begin{aligned} 2G & [\frac{2}{3}\frac{1}{3}0, \frac{1}{3}\frac{2}{3}0] \text{ oder } [\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}], \\ 2H & [\frac{2}{3}\frac{1}{3}0, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}] \text{ oder } [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}] \end{aligned}$$

oder alle zusammen als $4G_c$ auftreten.

Im *rhomboedrischen* Gitter werden die drei 3-zähligen Achsen identisch durch Translation; aus $1P$ wird

$$3R \text{ mit } [000, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}] \text{ oder } [00\frac{1}{2}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{5}{6}],$$

aus $2P_c$

$$6R_c \text{ mit allen sechs Punkten.}$$

$6R_c$ hat, wie alle bisher behandelten Komplexe mit dem Index c , in der Z -Richtung die halbe Gitterkonstante der Raumgruppe als Identitätsperiode; die drei Punkte einer Halbzelle sind allerdings nach einer *Linksschraube* $[000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$ um die Achse durch $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$ angeordnet, wenn in $3R$ die Punkte auf einer *Rechtsschraube* liegen. — Die Inversionszentren in $3G$ und $6G_c$ bilden mit den um $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ und $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ translatierten die Gitterkomplexe

$$\begin{aligned} 9J & [\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6}, \frac{2}{6}\frac{5}{6}\frac{1}{6}, \frac{1}{6}\frac{5}{6}\frac{1}{6}, \frac{5}{6}\frac{2}{6}\frac{2}{6}, \frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{5}{6}, \frac{5}{6}\frac{1}{6}\frac{2}{6}] \text{ oder} \\ & [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \dots] \text{ und} \end{aligned}$$

$$18J_c \text{ aus beiden } 9J\text{-Lagen.}$$

Jede 6-zählige Achse ist zugleich auch 3- und 2-zählig. Es sind daher in den Raumgruppen mit 6-zähligen Achsen die Komplexe $1P$, $2P_c$, $2G$, $2H$, $3G$, $4G_c$ und $6G_c$ möglich, jedoch nicht die vier rhomboedrischen, weil sie mit 2-zähligen Achsen unvereinbar sind. Nur drei der 6-zähligen Achsen sind auch 2-zählige *Drehungsachsen* und werden von drei weiteren Scharen solcher Achsen begleitet: $6 = 3 \cdot 2$, $6_2 = 3_2 \cdot 2$,

$6_4 = 3_1 \cdot 2$. Die Schnittpunkte dieser Achsen mit Nebenachsen ergeben dank der 3-zähligen Schraubungsachsen neue Komplexe:

$$\begin{aligned} 3P_c & [000, 00\frac{1}{3}, 00\frac{2}{3}], \\ 3H & [\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}\frac{1}{3}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{2}{3}], \\ -3H & [\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}\frac{2}{3}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{3}], \end{aligned}$$

alle auch in einer zweiten, um $0, 0, \frac{1}{2}$ versetzten Lage.

In die Betrachtungen über die allein noch ausstehenden 4-zähligen Achsen und das darauf beruhende tetragonale System ist es ratsam, auch noch das kubische System einzuschließen, obwohl es auch Klassen ohne 4-zählige Achsen enthält und sich durch die vier Richtungen 3-zähliger Achsen wesentlich vom tetragonalen System unterscheidet. Beide Systeme haben enge Beziehungen zum rhombischen dadurch, daß auch in ihnen die Viererscharen geradzähliger Achsen senkrecht aufeinander stehen und die Verteilung der Inversionszentren für die möglichen Translationsgitter die gleiche ist wie dort. Daher erscheinen im tetragonalen System alle rhombischen Gitterkomplexe, die mit der 4-zähligen Achse und den Translationsgittern P und I vereinbar sind:

$$1P, 2P_c, 2C, 2I, 4P_{ab}, 4C_c, 4F, 8P.$$

Im kubischen System tritt eine weitere Einschränkung durch die 3-zähligen Achsen, andererseits eine Erweiterung durch das allseitig-flächenzentrierte Gitter ein; es sind die Gitterkomplexe möglich:

$$1P, 2I, 4F, 8P, 8D, 16E;$$

dazu, durch zyklische Vertauschung um die 3-zählige Achse:

$$\begin{aligned} 3K & [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0] \cap \text{ oder } [00\frac{1}{2}] \cap \\ 6L & [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}] \cap. \end{aligned}$$

Die 3-zähligen Drehungsachsen schneiden, wenn überhaupt, die Hauptachsen in *deren* Schnittpunkten, die dadurch auch zu Schnittpunkten von je vier 3-zähligen Drehungsachsen werden. In innen-zentrierten Gittern gibt es zwar Hauptachsenscharen, die die 3-zähligen Drehungsachsen nicht schneiden; aber es kommt dann auch nicht zu Schnittpunkten der Hauptachsen. Andere Gitterkomplexe als die eben aufgezählten können daher nur noch auf Symmetrieelementen liegen, die im Gefolge 4-zähliger Achsen auftreten, nämlich den 4-zähligen *Drehinversionszentren* und den 2-zähligen *Zwischenachsen* parallel $[110]$ usw., oder durch Translationen um Viertelperioden erzeugt werden.

Drehinversionszentren $\bar{4}$ nehmen in primitiven Gittern (⁸ Tab. 4) Punkte $[000]$, ... und daher Gitterkomplexe der bisherigen Arten oder $[0\frac{1}{2}\frac{1}{4}]$, ... ein. In diesem Fall werden sie durch die 3-zähligen Achsen des kubischen Systems zu den Komplexen

$$6M = \pm [\frac{1}{2}\frac{1}{4}0] \cap \text{ oder } \pm [\frac{1}{4}\frac{1}{2}0] \cap$$

oder durch weitere Elemente oder Innenzentrierung zu

$$12N = \pm [\frac{1}{2}\frac{1}{4}0, \frac{1}{4}\frac{1}{2}0] \cap$$

vereinigt. Im tetragonalen System kann ein Drehinversionszentrum immer in $[000]$ gelegt werden; in $[0\frac{1}{2}\frac{1}{4}]$, ... gibt es daher $\bar{4}$ -Zentren nur beim innenzentrierten Gitter. In $I\bar{4}2^x$ werden beide Lagen durch die 2-zählige Drehungsachse verbunden zu:

$$4Q = [000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}] \text{ oder } [00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}].$$

Der 2_1^x3 -Achsenkomplex (⁸ Tab. 5) läßt nur für innenzentrierte Gitter $\bar{4}$ -Lagen in $[0\frac{1}{4}\frac{3}{8}]$, ... zu, die sich zu mindestens 12-, maximal 24-zähligen Komplexen

$$\begin{aligned} 12S &= [0\frac{1}{4}\frac{3}{8}, 0\frac{3}{4}\frac{1}{8}, \frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{7}{8}, \frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{5}{8}] \cap \\ -12S &= [0\frac{3}{4}\frac{3}{8}, 0\frac{1}{4}\frac{7}{8}, \frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{1}{8}, \frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{3}{8}] \cap \text{ und} \\ 24S &= \pm 12S \end{aligned}$$

zusammenfügen.

Bei allseitig-flächenzentriertem Gitter (⁸ Tab. 6) können die $\bar{4}$ -Zentren entweder Punkte (1) $[000]$, ... und $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$, ... oder Punkte $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0] \cap$, ... und $[00\frac{1}{4}] \cap$, ... einnehmen. In Gegenwart von i^e oder i^{-e} gibt es im ersten Fall die Komplexe $8D$ und

$$16I = 8P [000, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}],$$

im zweiten, dank der 3-zähligen Achse, die Komplexe

$$\begin{aligned} 24K &= 8P [\frac{1}{4}\frac{1}{4}0] \cap \text{ oder } 8P [00\frac{1}{4}] \cap \text{ und} \\ 48L &= 8P [\frac{1}{4}\frac{1}{4}0, 00\frac{1}{4}] \cap. \end{aligned}$$

$16I$, $24K$, $48L$ sind $2I$ -, $3K$ - und $6L$ -Komplexe mit halbierten Gitterkonstanten als Identitätsperioden.

In primitiven und innenzentrierten Gittern gibt es nur zwei Kombinationen 4-zähliger Hauptachsen mit 2-zähligen Nebenachsen: $N2$ oder $N2_1^x$, wobei N eine beliebige 4-zählige Symmetrieachse ist. In jeder der beiden Kombinationen, ausgenommen $N = \bar{4}$, wird die

Hauptachse zwangsläufig von 2-zähligen Zwischenachsen der gleichen Art wie die Nebenachsen geschnitten. Neben- und Zwischenachsen liegen in einer Ebene, wenn $N = 4$; um Schraubungsachsen sind sie abwechselnd wie die Stufen einer Wendeltreppe im Schraubungssinn angeordnet, wobei die Stufenhöhe gleich der halben Schraubungskomponente ist. Im allseitig-flächenzentrierten Gitter treffen die Zwischenachsen in Punkten (1) $[000], \dots$ und $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}], \dots$ auf die Hauptachsen.

Die $\bar{4}$ -Achsen sind in $\bar{4}3 = 23m$ Hauptachsen. In 43 und $43i$ verlaufen sie parallel zu Hauptachsen und schneiden sich unter rechten Winkeln in primitiven und allseitig-flächenzentrierten Gittern. In allen diesen Fällen treten nach ⁸ I.2c keine Zwischenachsen auf. Nur in innenzentrierten Gittern der Klassen 43 und $43i$ gibt es zu 4_1^x Z-parallele Achsen $\bar{4}''$ mit dazu senkrechten Zwischenachsen $[110]$ durch Punkte $[\frac{1}{4}0\frac{1}{2}], \dots$ und $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \dots$. Deren Schnittpunkte mit $\bar{4}$ führen zu Komplexen, die $\pm 12S$ und $24S$ sehr ähnlich sind:

$$\begin{aligned} 12T &= [0\frac{1}{4}\frac{1}{8}, 0\frac{3}{4}\frac{3}{8}, \frac{1}{2}\frac{3}{8}, \frac{1}{2}\frac{1}{8}] \cap, \\ -12T &= [0\frac{3}{4}\frac{7}{8}, 0\frac{1}{4}\frac{5}{8}, \frac{1}{2}\frac{1}{8}, \frac{1}{2}\frac{3}{8}] \cap \text{ und} \\ 24T &= 12T. \end{aligned}$$

$24S$ und $24T$ sind homometrisch.

Wählt man in $12S$ den Punkt $[0\frac{1}{4}\frac{3}{8}]$ oder in $12T$ den Punkt $[0\frac{3}{4}\frac{3}{8}]$ zum Ursprung, so gehen die eingeklammerten Ausdrücke von $12S$ und $12T$ in $4Q$ (S. 186) über. Dieser Komplex, in seinen beiden Lagen, kommt somit auch in $I4_12$ vor. Durch i^x , also in der Raumgruppe $I4_12i^x$, werden beide Lagen vereinigt zu

$$8F_c = 2P_c [000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}],$$

einem allseitig-flächenzentrierten Gitter mit $c/2$ als Identitätsperiode.

Durch Schnittpunkte zweier Zwischenachsen muß nach ⁸ I, 2b immer eine auf beiden senkrechte Hauptachse oder eine 3-zählige Achse verlaufen.

Schnittpunkte der Zwischenachsen mit 3-zähligen Achsen sind im 23-Achsenkomplex $[000], \dots$ oder $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}], \dots$ (⁸ Abb. 8); in den beiden anderen Achsenkomplexen Punkte $\frac{u}{8}, \frac{v}{8}, \frac{w}{8}$ (u, v, w sämtlich ungerade für den in ⁸ Abb. 9 und 10 gewählten Ursprung). Die Punkte $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}], \dots$ können für sich allein nur den Komplexen $4F$ und $8P$ angehören. Im 2_1^x3 -Achsenkomplex kann jede der vier 3-zähligen Drehungsachsen in einem oder in zwei oder vier $\frac{u}{8}$ -Punkten besetzt sein.

Im primitiven Gitter der Raumgruppen $P4_13$ und $P4_3^{-x}3$ bilden je vier Punkte die 4-zähligen Komplexe

$$\begin{aligned} 4U & \text{ mit } \left[\begin{smallmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 1 & 5 & 7 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right] \text{ oder } \left[\begin{smallmatrix} 7 & 7 & 7 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right] \\ -4U & \text{ mit } \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 3 & 7 & 5 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right] \text{ oder } \left[\begin{smallmatrix} 5 & 3 & 5 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 7 & 3 & 1 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right], \end{aligned}$$

die sich in der innenzentrierten Raumgruppe $I4_13$ paarweise zusammensetzen zu

$$\begin{aligned} 8V & \left[\begin{smallmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 7 & 7 & 7 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 1 & 5 & 7 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right] \text{ bzw.} \\ -8V & \left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 5 & 5 & 5 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 7 & 3 & 1 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right]; \end{aligned}$$

in der Raumgruppe $I4_1^x3i$ werden beide Komplexe, $8V$ und $-8V$, vereinigt zu

$$16V.$$

Der $F23$ -Achsenkomplex kann nur für $F4_13$ Zwischenachsen durch u -Punkte aufweisen (⁸ Abb. 6c) und führt dann jeden solchen Punkt in die Lagen eines $16E$ -Komplexes über, der von den vier anscheinend gleichen Stellungen $\left[\begin{smallmatrix} u & u & u \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right]$, $u = 1, 3, 5, 7$, wegen $4_1^x2^z$ nur diejenigen mit $u = 3$ und 7 einnehmen kann. Beide Lagen werden durch ein Inversionszentrum in $\left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 8 & 8 & 8 \end{smallmatrix} \right] (F4_1^x3i^{-e})$ zu

$$32F,$$

einem $4F$ -Komplex mit halbierten Gitterkonstanten, verbunden.

Es bleibt nur noch die Frage zu erörtern, in welcher Weise die Schraubungsachsen 4_1 und 4_3 die Inversionszentren (1) und (2) verbinden. Für das kubische System können es nur $8D$ und $16I$ in innenzentrierten Gittern, $16E$ und $32F$ in allseitig-flächenzentrierten sein. Für das tetragonale System kommt nur das innenzentrierte Gitter in Betracht mit den Lagen (1) in $[000], \dots$ und $\left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \right], \dots$. Durch Drehung um 4_1^x und Innenzentrierung wird aus dem Punkt $[000]$ der Komplex

$$8W = [000, \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 3 & 3 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}, 0\frac{1}{2}0, \begin{smallmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}];$$

dazu gibt es eine zweite, um $00\frac{1}{2}$ gehobene Lage. Beide zusammen ergänzen sich zu $16I$, der Gesamtheit aller Inversionszentren im innenzentrierten Gitter.

Gitterkomplexe mit einem Freiheitsgrad

Gitterkomplexe mit einem Freiheitsgrad liegen auf Drehungsachsen; nur in den hemimorphen Klassen bilden Punkte der Spiegelebene Komplexe mit einem Freiheitsgrad, die als ganzes den zweiten Freiheitsgrad der Punkte übernehmen. Zur Symbolisierung der Kom-

plexe mit einem Freiheitsgrad geht man am einfachsten von einem Komplex ohne Freiheitsgrad aus, durch den die Achse (oder Richtung in der Spiegelungsebene) verläuft, und gibt die Richtung der Achse (oder die Richtung in der Spiegelungsebene) im Symbol durch einen, zum Unterschied gegen die bisherigen Symbole, *kleinen* Buchstaben an. Auch hierbei empfiehlt es sich, bestimmten Kristallrichtungen alphabetisch nahebeieinander stehende Buchstaben zuzuordnen.

Im *rhombischen* System liegen die Punkte der Komplexe nur auf 2-zähligen Drehungsachsen. Sind diese bipolar, so gibt es immer zwei Punkte, die in bezug auf eine Punktlage ohne Freiheitsgrad invers sind, z. B. $\bar{u} = [m00]$. Das Punktpaar sei mit $2u$, $2v$ oder $2w$ bezeichnet, entsprechend dem Index seiner Verbindungsgeraden; die Zahl 2 ist wieder die Zähligkeit. Solche Punktpaare kommen um Punkte aller Komplexe ohne Freiheitsgrad vor. Multipliziert man deren Symbole mit dem Paarsymbol, z. B. $4F \cdot 2u = 8Fu$, so erhält man als Symbole aller, aus Punktpaaren bestehenden, rhombischen (zum Teil auch monoklinen) Gitterkomplexe mit einem Freiheitsgrad:

$$2Pu, 4P_a u, 4P_b u \sim 4P_c u, 4Au, 4Bu \sim 4Cu, 4Iu, 8P_{ab} u \sim 8P_{ac} u, \\ 8P_{bc} u, 8A_a u, 8B_b u \sim 8C_c u, 8Fu, 16Pu, 16Du;$$

ebenso für die Koordinaten v und w .

Sind jedoch die Achsen polar, so müssen, von den trivalen hemimorphen Fällen abgesehen, die Punkte je zur Hälfte positive und negative Koordinaten haben, z. B. $\pm [\frac{1}{2}0p]$ oder $[00p, \frac{1}{2}0\bar{p}]$. Solche Paare erhalten im Symbol die Buchstaben x , y oder z entsprechend dem Freiheitsgrad, multipliziert mit dem Symbol eines Komplexes ohne Freiheitsgrad, an dessen Punkte sich die Strecken $\perp x$ usw. senkrecht zu den Verbindungsgeraden dieser Punkte anschließen, z. B. im erwähnten Fall $2P_a$ (oder B). Die möglichen Komplexe lassen sich leicht aus den Lagen (1) ableiten:

$$2Paz \sim 2Pbz, 2Cz, 4P_b az \sim 4P_a bz, 4P_c az \sim 4P_c bz, 4Caz = 4Cbz, \\ 4Aaz \sim 4Bbz, 4C_c z, 4Iaz \sim 4Ibz, \\ 8P_{bc} az \sim 8P_{ac} bz, 8C_c az = 8C_c bz.$$

Das Zeichen \sim verbindet gleichartige Komplexe verschiedener Orientierung. Der letzte, nicht als Index gesetzte Buchstabe vor z gibt die Richtung des gemeinsamen Lotes auf die Strecken $+z$ und $-z$ an. Durch gleichzeitige zyklische Vertauschung der Tripel A, B, C ; a, b, c ; x, y, z erhält man die Symbole der Komplexe mit Freiheitsgrad in der X - oder Y -Richtung.

Im *tetragonalen* und *hexagonalen* System befinden sich die Komplexpunkte entweder auf den Hauptachsen oder auf Neben- oder Zwischenachsen. Für die ersten seien wieder die Symbole $2w$ bzw. z verwendet. Die z -Komplexe können nur auf solchen Drehungsachsen liegen, die zu zweien mit entgegengesetzter Richtung auftreten, also nur von $2G$ (oder $2H$) und $4G_c$ im hexagonalen und $2C$ (oder $2I$) und $4C_c$ im tetragonalen System ausgehen. Die möglichen Komplexe sind:

$2Pw, 4P_cw, 4Gw, 4Hw, 6P_cw, 6Gw, 6Hw, — 6Hw, 6Rw,$
 $8G_cw, 12G_cw, 12R_cw; 2Gz, 4G_cz$ im hexagonalen System,

$2Pw, 4P_cw, 4Cw, 4Iw, 8C_cw, 8Qw, 16F_cw; 2Cz, 4C_cz,$
 im tetragonalen System.

Die Gitterkomplexe auf Nebenachsen seien mit Nk_n , die auf Zwischenachsen mit $4j_n$ und $4i_n$ im tetragonalen und mit $6e_n$ und $3g_n$ im hexagonalen System bezeichnet; dabei ist n der Schraubungsindex der Hauptachse. Es bedeutet:

$$3k = [0m0, m00, \overline{m}m0], \quad 6k = \pm 3k, \quad 4k = \pm [m00, 0m0], \\ 3g = [2mm0, \overline{m}2\overline{m}0, \overline{m}m0], \quad 6e = \pm 3g \text{ usw.};$$

bei den Schraubungsachsen ($3h_1, 4h_1$ usw.) kommen an letzter Stelle jedes Tripels noch die Schraubungskomponenten hinzu.

Aus den Komplexen ohne Freiheitsgrad ergeben sich:

$3Pk, 3Pk_1, 3Pk_2, 6P_c k, 6Pk, 6Pk_1, 6Pk_2,$
 $6Pk_3, 6Pk_4, 6Pk_5, 12P_c k, 9Rk, 18Rk, 18Rk_3,$
 $3Pg, 3Pg_1, 3Pg_2, 6P_c g, 6Pe, 6Pe_1, 6Pe_2,$
 $6Pe_3, 6Pe_4, 6Pe_5, 12P_c e; \text{ (nur hemimorph:)} 9Rg$
 im hexagonalen System;

$4Pk, 4Pk_1, 4Pk_2, 4Pk_3, 8P_c k, 8Ck, 8Ck_2, 8Ik, 8Ik_1, 16C_c k,$
 $4Pi, 4Pi_1, 4Pi_2, 4Pi_3, 8P_c i, 8Ci, 8Ci_2, 8Ii,$
 $8Ii_1, 8Ii_2, 8Ii_3, 16C_c i,$ im tetragonalen System.

Die aus $8Ii_1$ und $8Ii_3$ zusammengesetzten Komplexe der Raumgruppen $I4_12i^x$ und $I4_12i^{xz}$ sind: $16Qi, 16Qi_2$.

Durch Punkte der Komplexe $4Q, 8F_c, 8W$ und $16I$ geht, wenn überhaupt, nur *eine* 2-zählige Drehungsachse als *Nebenachse*; es entstehen dabei Komplexe mit $2u$ oder x :

$$8Qu, 16Wu, 8F_c x, 16Ix.$$

Mit $4j_{\parallel}$ sind die tetragonalen Komplexe auf Zwischenachsen, die nicht durch die Hauptachsen gehen (siehe S. 187), bezeichnet; für den einfachsten Fall ist $4Pj = \pm [m \frac{1}{2} + m 0, \frac{1}{2} - m m 0]$. Die Komplexe sind:

$$4Pj, 4Pj_1, 4Pj_2, 4Pj_3, 8P_cj.$$

Durch einen Punkt des primitiven *kubischen* Gitters von der Symmetrie $43i$ laufen drei Hauptachsen, sechs Zwischenachsen und vier 3-zählige Drehungsachsen, alle bipolar. Aus einem Punkt auf einer Hauptachse entsteht der Komplex $\pm [m00] \cap = 6h$; ein Punkt auf der Zwischenachse führt zu $\pm [mm0, m\bar{m}0] \cap = 12d$ und ein Punkt auf der 3-zähligen Achse zu $\pm [mmm, mm\bar{m}] \cap = 8o^9$. Bei geringerer Symmetrie geht $6h$ in $4k$, $2u$ und $1z$ über; $12d$ in $6e$, $3f$ und $3g$; $8o$ in $4p$ und $4q$ (Tetraedernormalen), $2r$ (Punktpaar), $1s$ (Punkt auf der 3-zähligen Achse).

In allen Fällen außer $1z$ und $1s$ liegen die Punkte der Koordinationsgruppen $6h$, $12d$, $8o$ oder ihrer hier aufgezählten Teile symmetrisch um einen Punkt eines Komplexes ohne Freiheitsgrad, in dem sich die Drehungsachsen schneiden, welche die Punkte von $6h$ usw. tragen. Die Symmetrie einer jeden Koordinationsgruppe (Tab. 3) muß daher in der Symmetrie der zentralen Punktlage ohne Freiheitsgrad (Tab. 4) enthalten sein. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß es sowohl bei den Koordinationsgruppen als auch bei den Punktlagen ohne Freiheitsgrad eine für ihr Zustandekommen notwendige *Minimal*symmetrie gibt, daß aber andererseits beides mit einer bis zu einem gewissen Grade höheren Symmetrie verträglich ist. Daher ist in beiden Tabellen unter Symmetrie eine Reihe von Symmetriekombinationen angegeben.

Die Gitterkomplexe aus Punktlagen auf Zwischenachsen können auch Komplexen auf Hauptachsen koordiniert werden; hier sind sie wegen der besseren Übersicht durchweg Komplexen auf 3-zähligen Achsen zugeordnet. Dies ist stets möglich, denn die kubischen Translationsgitter sind Spezialfälle des rhombischen, und im rhombischen Gitter müssen 2-zählige Drehungsachsen in Ebenen senkrecht zu 3-zähligen diese unbedingt schneiden (vgl. ⁸ Abb. 7).

Aus der Gegenüberstellung der Tab. 3 und 4 folgen die möglichen kubischen Gitterkomplexe mit einem Freiheitsgrad. Punktlagen auf

⁹ Die Punkte des Komplexes $6h$ liegen auf den Loten auf Hexaederflächen, die von $12d$ auf Loten auf Rhombendodekaederflächen und die von $8o$ auf den Loten auf Oktaederflächen. Komplexe, die Teile von $6h$, $12d$ oder $8o$ sind, werden durch die auf h , d , o folgenden Buchstaben symbolisiert.

Tabelle 3. *Symmetrie der Koordinationsgruppen aus Punktlagen mit einem Freiheitsgrad*

Punktlagen auf	Koordinationen	Symmetrie
Hauptachsen	$6h$	$23, 23i, 23m, 43, 43i$
	$4k$ ¹	$\bar{4}2, 42, 42i$
	$2w$ ²	$\bar{4}, \bar{4}2, 4_22, 4_22i$
	$2u, 2v, 2w$ ³	$22, 22i$
Zwischenachsen (nur in 43 und 43i)	$12d$	$43, 43i$
	$6e$	$32'i$
	$3f, 3g$ ⁴	$32'$
3-zähligen Achsen	$8o$	$23i, 43, 43i$
	$4p, 4q$ ⁴	$23, 23m$
	$2r$	$32', 3i, 32'i$

¹ Die Punkte liegen auf den 2-zähligen Achsen.² Die Punkte liegen auf den 4-zähligen Achsen.³ Durch u, v oder w wird die Verbindungsrichtung eines Punktpaars angegeben, das um einen in der YZ -Ebene liegenden Punkt ohne Freiheitsgrad angeordnet ist.⁴ Längs der 3-zähligen Drehungsachsen bei $3g$ und $4p$ wiederholen sich nur parallele Koordinationsgruppen; bei $3f$ und $4q$ wechseln inverse Gruppen ab.Tabelle 4. *Punktlagen-Symmetrie der Komplexe ohne Freiheitsgrad*

Komplexe	Symmetrie
$1P, 2I, 4F, 8P$	$23, 23i, 23m, 43, 43i$
$4F, 8P, 16E$	$32', 32'i$
$8D, 16I$	$23, 23m, 3i$
$32F$	$3i, 32'$
$\pm 4U, \pm 8V, 16V$	$32'$
$3K, 6L$	$22, 22i, \bar{4}2, 42, 42i$
$6L$	$4_22, 4_22i$
$6M, 12N$	$\bar{4}, 4_22'$
$\pm 12T, 24T$	$22'$
$\pm 12S, 24S, 24K, 48L$	$\bar{4}$

Drehungsachsen, die zwei Komplexe ohne Freiheitsgrad verbinden, lassen sich meist auf beide beziehen; in solchen Fällen ist das Symbol, das der kleineren Koordinationsgruppe entspricht, in Klammern gesetzt.

Die Produkte der Symbole von Komplexen ohne Freiheitsgrad mit

den Symbolen der Koordinationsgruppen geben die Symbole der Komplexe mit einem Freiheitsgrad:

$$\begin{aligned}
 &6Ph (= 6Ku), 12Ih (= 12Lu), 24Fh, 48Ph (= 48Ku), 48Dh, 96Ih \\
 & (= 96Lu), 12Kk, 24Lk (= 24Nw), \\
 &6Kv (= 6Kw), 12Lv (= 12Lw), 12Mv (= 12Mw), \\
 &24Sw (= -24Sw), 24Tw (= -24Tw), 48Sw (= 48Tw);
 \end{aligned}$$

$12Pd, 24Id, 48Fd, 96Pd,$
 $24Fe, 48Pe, 96Ee,$
 $24Pf, 48Vf, 96Ff;$
 $12Fg, \pm 12Ug, 24Pg, \pm 24Vg, 48Eg;$
 $8Po, 16Io, 32Fo (= 32Pq), 64Po,$
 $4Pp, 8Ip, 16Fp, 32Pp,$
 $8Iq, 32Dq (= 32Er), 64Iq (= 64Fr),$
 $8Fr, \pm 8Ur, 16Pr, 16Vr, 32Ir (= 32Vr).$

Die zwei Koordinationen $1z$ und $1s$ nehmen eine Sonderstellung dadurch ein, daß sie keine Schwerpunkte besitzen. Sie müssen auf Drehungsachsen liegen, die von keiner anderen und von keiner Spiegelungsebene geschnitten werden und kein Inversionszentrum tragen. Solche Achsen gibt es nur im 2_1^x3 -Achsenkomplex, und zwar die 3-zähligen Achsen sowohl des einfachen wie des innenzentrierten Gitters, bei diesem auch in Gegenwart der Gleitspiegelungsebene v . Von den 2-zähligen Achsen erfüllen nur die Achsen $2^y/Z$ des innenzentrierten Gitters ($I2_1^x3$) die Bedingung, dies aber auch in Gegenwart von Inversionszentren, durch die sie niemals gehen ($I2_1^x3i$).

Auf der 3-zähligen Achse $[111]$ durch den Ursprung kann nach dem Ausgeführten entweder ein Punkt $[mmm]$ in $P2_1^x3$, oder es können zwei Punkte $[mmm]$ und $[\frac{1}{2} + m \frac{1}{2} + m \frac{1}{2} + m]$ in $I2_1^x3$, oder vier Punkte in Abständen eines Viertels der Raumdiagonalen des Elementarwürfels in $I2_1^x3v$ darauf liegen, und entsprechend auf den übrigen drei 3-zähligen Achsen. Der Punkt $[mmm]$ durchläuft die speziellen Lagen $[000], [\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}], [\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}], \dots$. Er kann daher, zusammen mit den drei Punkten auf den übrigen Achsen, auf die 4-zähligen Komplexe $4F, 4U$ und $\bar{4}U$ bezogen werden; ganz analog die acht Punkte von $I2_1^x3$ auf die Komplexe $8P, 8V, 8V$ und die 16 Punkte von $I2_1^x3v$ auf den Komplex $16I$. Die Symbole der drei Komplexe mit einem Freiheitsgrad sind daher:

$$4Us (= 4Fs), 8Vs (= 8Ps), 16Is.$$

Die Punkte auf den Achsen $2^y/Z$ durchlaufen die speziellen Lagen $12T, 12S, -12T, -12S$ bzw. $24T$ und $24S$; ihnen kommen die Symbole zu:

$$12Tz, 24Tz.$$

Gitterkomplexe mit zwei Freiheitsgraden; allgemeine Gitterkomplexe

Gitterkomplexe mit zwei Freiheitsgraden bestehen aus Punktlagen auf Spiegelungsebenen. Sie sind, wenn man von allgemeinen Komplexen in hemimorphen Raumgruppen absieht, jeweils nur einer einzigen Raumgruppe zugeordnet. Man kann daher für sie das Raumgruppensymbol übernehmen und nur zur Kennzeichnung ihres speziellen Charakters die Zähligkeit davorsetzen, z. B. $24P43 [mn0]$. Als Symbol der allgemeinen Komplexe genügt das Symbol der Raumgruppe.

Über die Ionenfarben der Kristalle und Minerale am Beispiel der Chromfärbungen *

Von A. NEUHAUS

Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum der Universität Bonn

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. April 1959)

Abstract

1. The isomorphic insertion of colour-giving ions of the transition elements and especially of Cr^{3+} into suitable crystal lattices is shown to give information not only on the colour properties of crystals but also on various problems of crystal structure (e.g. determination of atomic positions, indication of expansion and contraction effects in lattice complexes, recognition of metastable un-mixing phases).

2. The fact emerges that Cr^{3+} enters exclusively into octahedral lattice positions. The colour change from red to violet to green in Cr^{3+} -bearing crystal species depends on specific λ -shifts of the characteristic maxima of absorption in the Cr^{3+} spectrum. The cause of these λ -shifts was found to depend on expansions or contractions of the Cr-bearing colour complexes produced by one of the following causes: a) effects of contra-polarisation by neighbouring cations; b) diadochic exchanges of the central ions; c) exchanges among the linking elements or groups; d) heating or cooling; e) lattice defects and other loosening of the structures (metastable phases, glasses).

The material worked on consisted of natural crystals containing Cr^{3+} and series of mixed crystals with diadochic exchanges between the cations Al-Ga-Mg-Cr and exchanges between the linking members $\text{O-OH-H}_2\text{O-Cl}$.

Auszug

1. Es wird gezeigt, daß die Methode des isomorphen Einbaus farbgebender Ionen der Übergangselemente, insbesondere Cr^{3+} , in geeignete Kristallgitter nicht nur über die Farbeigenschaften der Kristalle Auskunft zu geben vermag, sondern auch als subtile Sonde für verschiedenartigste Kristallstrukturprobleme

* Vorgetragen anlässlich der Jahrestagung 1958 der Sektion für Kristallkunde der DMG (Würzburg, 23. Juni 1958), dgl. Min. Coll. E.T.H. Zürich, 27. Januar 1959.

dienen kann (z. B. Positionsbestimmungen — Nachweis von Aufweitungs- bzw. Verengungseffekten von Gitterkomplexen — Nachweis von metastabilen Entmischungsphasen). — 2. Es ergab sich, daß Cr^{3+} ausschließlich in oktaedrische Gitterpositionen eingeht und daß der Rot-Violett-Grün-Farbwechsel Cr^{3+} -haltiger Kristallarten auf spezifischen λ -Verschiebungen der charakteristischen Absorptionsmaxima des Cr^{3+} -Spektrums beruht. Als Ursache dieser λ -Verschiebungen wurden Aufweitungen bzw. Verengungen der Cr-haltigen Farbkomplexe erkannt, und zwar a) infolge von Kontrapolarisationseinflüssen benachbarter Kationen, b) infolge diadocher Austausche des Zentralions, c) infolge Austausches der Liganden, d) infolge Erwärmung oder Abkühlung und e) infolge Gitterlücken und sonstiger Strukturauflockerungen (metastabile Phasen, Gläser). — Als Versuchsgut dienten Cr^{3+} -haltige natürliche Kristallarten und Mischkristallreihen mit den diadochen Kationenaustauschen $\text{Al}-\text{Ga}-\text{Mg}-\text{Cr}$ und den Ligandenaustauschen $\text{O}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$.

I. Zur Einführung

Farbphänomene gehören zu den allgemeinsten Eigenschaften der Kristalle und Minerale. Ihre Ursachen können allerdings sehr verschiedenartig sein. Wir wollen hier nur die *ionogen* bedingten Farben der *klardurchsichtigen* Kristalle behandeln. Sie lassen sich einteilen in eine idiochromatische Gruppe (Idiochromasie) und eine allochromatische Gruppe (Allochromasie). Als *Idiochromasie* wollen wir die Färbung von Kristallen durch farbgebende *gittereigene* Atomarten verstehen (z. B. Kupfervitriol, Azurit, Krokoit u. a.), als *Allochromasie* die Färbung an sich farbloser Kristallarten durch farbgebende *Fremdionen* (z. B. Rubin, Saphir, Smaragd, Granat u. a.). Beide Farbgruppen bilden naturgemäß Übergänge. — Strahlungsverfärbungen, also Färbungen durch Strahlungsbehandlung (UV, Höhen- bzw. Röntgenstrahlen, Nucleonenbeschuß) bleiben hier wegen ihres gänzlich andersartigen Färbungsmechanismus außer Betracht.

Die Ionenfärbungen der Kristalle sind zwar schon frühzeitig und häufig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen, dennoch erwiesen sie sich bis vor kurzem selbst einer nur qualitativen Deutung wenig zugänglich¹⁻⁶. Das gilt gleicherweise für die hier weniger

¹ Zusammenfassende Darstellungen s. Handbuch der Physik von GEIGER-SCHEEL **21** (1929) 58 usw., dgl. Handbuch der exp. Physik von WIEN-HARMS **22** (1929) 370 ff.

^{2a} G. JOOS, Über Farbe und Magnetismus von Ionen, Ann. Physik **81** (1926) 1076.

^{2b} G. JOOS und K. SCHNETZLER, Die linienhaften Absorptionsspektren von Chromkomplexsalzen, Z. physik. Chem. **20** (1933) 1–10; Das Linienspektrum des Chromoxyds und die Absorptionsspektren der Chromgläser, Z. physik. Chem. **24** (1934) 389–392.

interessierenden Färbungsprobleme der Lösungen^{2, 7-10} und Gläser¹⁰. Im folgenden seien einige Beispiele zum Problem der ionogenen Kristallfärbungen gebracht:

Das Cr^{3+} -Ion färbt Oxyde, Hydroxyde, Hydrate und Sauerstoffsalze teils prächtig *rot*, z. B. Rubin, edlen Spinell, edlen Pyrop, Alaun und Kämmererit (Cr-Chlorit), aber es färbt in derselben Valenzstufe auch *grün* bis smaragdgrün, z. B. Ga_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, BeAl_2O_4 (Chrysoberyll), Uwarowit (Cr-Granat), Smaragd, Fuchsit (Cr-Glimmer), Silikat-, Phosphat- und Boratgläser (^{11a} und Tab. 2).

^{3a} O. WEIGEL und G. HABICH, Über Mineralfärbungen I. Die Absorption rot gefärbter Mineralien im sichtbaren Teil des Spektrums. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **57** [A] (1927) 1—56.

^{3b} O. WEIGEL und H. UFER, Über Mineralfärbungen II. Die Absorption einiger rot gefärbter Mineralien und künstlicher Präparate im sichtbaren und ultravioletteten Teil des Spektrums. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **57** [A] (1927) 397—500.

^{4a} K. SCHLOSSMACHER, Absorption und Lichtbrechung der roten, blauen und violetten Spinelle von Ceylon. Z. Kristallogr. [A] **72** (1930) 447—475.

^{4b} K. SCHLOSSMACHER, Die Absorption mangan- und chromgefärbter synthetischer Spinelle. Z. Kristallogr. [A] **75** (1930) 399—409.

^{4c} K. SCHLOSSMACHER und J. MEYER, Die farbgebende Substanz der natürlichen roten, blauen, braunen und violetten Spinelle von Ceylon. Z. Kristallogr. [A] **76** (1931) 377—385.

⁵ O. DEUTSCHBEIN, Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore. I. und II. Ann. Physik. [5] **14** (1932) 712—754.

⁶ E. KOLBE, Über die Färbung von Mineralien durch Mn, Cr, Fe. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **69** [A] (1935) 183—254.

⁷ R. TSUCHIDA, Absorption spectra of coordination compounds; Special bands of chromium complexes. Bull. Chem. Soc. Japan **13** (1938) 388, 436, 471.

⁸ E. RABINOWITSCH, Electron-transfer spectra and their photo-chemical effects. Rev. mod. Physics **14** (1942) 112—131.

⁹ M. LINHARD, Über Lichtabsorption und Konstitution anorganischer Komplexsalze. Z. Elektrochemie **50** (1944) 224—238.

¹⁰ W. WEYL, Coloured glasses. Monographs of glasstechnologie, Sheffield (USA) **10** (1951).

^{11a} A. NEUHAUS und W. SCHILLY, Über Absorptionsspektren und Koordination einiger chromhaltiger Minerale und Edelsteine. Dtsch. Ges. Edelsteinkunde, Festheft Schlossmacher, vom 10. 7. 1957.

^{11b} A. NEUHAUS und W. RICHARTZ, Absorptionsspektrum und Koordination allochromatisch durch Cr^{3+} gefärbter natürlicher und synthetischer Einkristalle und Kristallpulver. Angew. Chemie **70** (1958) 430—434.

^{11c} K. BRENNER, Über die Züchtung und die Absorptionsspektren von Ti-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-haltigen Spinelleinkristallen. Unveröffentl. Dissertation, Min. Inst. Bonn 1955.

^{11d} A. NEUHAUS und W. SCHILLY, Absorptionsspektrum und Koordinationsverhältnisse allochromatisch durch Cr^{3+} gefärbter Kristalle und Minerale. Fortschr. Min. **36** (1958) 64.

Das Co^{2+} -Ion färbt MgO und Mg_2SiO_4 , entsprechend der Eigenfarbe vieler Co(II) -Salze *rot*, aber es färbt Mg-Al-Spinell *tiefblau*^{11c, 12}.

Das Ni^{2+} -Ion färbt MgO und Mg_2SiO_4 *hellgrün*, aber Mg-Al-Spinell *hellblau*^{11c, 12}.

Was bedingt nun diese sehr verschiedenen Farbeffekte ein und desselben farbgebenden Elements? — Schon die wenigen genannten Beispiele zeigen, daß die Kenntnis von *Art* und *Valenzstufe* des färbenden Ions für die Aufklärung dieser Farbeffekte nicht genügt, daß hierzu offenbar eine sehr subtile Einbeziehung der *Strukturen*, insbesondere der Koordinationen des farbgebenden Ions in den gefärbten Kristallarten notwendig ist. Eine rationelle Behandlung dieses Problems wurde daher überhaupt erst möglich, nachdem die modernen Röntgenmethoden und die neueren Molekular- und Komplextheorien (E. BEGG, A. WERNER, W. KOSSEL, H. MAGNUS) gesicherte Unterlagen für den atomaren Aufbau der *Kristalle* und der anorganisch-chemischen *Komplexe* geschaffen hatten. Auf dieser Basis erfolgte dann seit den 20er Jahren eine intensive Neubearbeitung des Farbproblems mit dem Ziel, Beziehungen aufzufinden zwischen der Struktur farbiger Kristallarten (dgl. Gläser) und ihren Absorptionsspektren¹⁻¹⁰.

All diesen Bemühungen, bei denen rein empirisch versucht wurde, die Absorptionsspektren durch einfachen Kurvenvergleich zu deuten, ist bis vor wenig Jahren jedoch nur geringer Erfolg beschieden gewesen. Die Hauptgründe für die grundsätzliche Unzulänglichkeit dieser Bemühungen waren 1. das Fehlen einer brauchbaren allgemeinen Theorie für die Beziehungen zwischen Komplexbau und Absorptionsspektrum, 2. die Unzulänglichkeiten der Meßmethoden für die Lichtabsorption und 3. der Mangel an stofflich geeignet — und definiert — zusammengesetzten Einkristallen. Seit Kriegsende etwa sind jedoch die Voraussetzungen für erfolgreiche Untersuchungen solcher ionogenen Kristallfärbungen wesentlich günstiger geworden.

Die *Einkristallzüchtung* hat große Fortschritte erzielt¹³. — *Meßtechnisch* stehen zur Zeit mehrere hochleistungsfähige Spektral-

^{12a} O. SCHMITZ-DUMONT, H. BROKOPF und K. BURKHARDT, Die Lichtabsorption des zweiwertigen Co in oxydischen Koordinationsgittern. Z. anorg. allg. Chem. **295** (1958) 7—35.

^{12b} B. RAEDERSCHIEDT, Die Lichtabsorption des Co-II-Ions beim Einbau in oxydische Koordinationsgitter. Diss. Bonn 1955. — H. GÖSSLING, Die Lichtabsorption des Co^{2+} und Ni^{2+} in oxydischen Mischphasen — ein Beitrag zum Problem Farbe und Kristallstruktur anorganischer Farbstoffe. Diss. Bonn 1957.

¹³ A. NEUHAUS, Methoden und Ergebnisse der modernen Einkristallzüchtung. Teil I. Theoretische Grundlagen. Teil II. Spezielle Züchtungsverfahren. Chem. Ing. Techn. **1956**, 155—161, 350—365.

photometer zur Verfügung. — Die neue Methode der *Pulver-Remissions-*Vermessung nach KORTÜM¹⁴ erlaubt (mit der gebührenden Vorsicht und Kritik!) auch die Verwendung pulverförmiger Substanzen zur Erlangung von „Farbkurven“ und ermöglicht damit schnellere Reihenergebnisse. — Und schließlich liegen seit einigen Jahren von H. HARTMANN¹⁵, L. E. ORGEL¹⁶, J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN und CHR. K. JÖRGENSEN¹⁷ und J. OWEN¹⁸ neue theoretische Ansätze für die Beziehungen zwischen Farbe, Spektrum und Struktur wesentlich elektrostatisch gebundener Komplexionen auf quantentheoretischer

^{14a} G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER, Die Aufnahme quantitativer Absorptionsspektren fester Stoffe in Reflexion. *Z. Naturforschung* **29** (1947) 652.

^{14b} G. KORTÜM und G. SCHREYER, Über die Gewinnung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen. *Angew. Chem.* **67** (1955) 694–698.

^{15a} H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Springer 1954.

^{15b} F. E. ILSE und H. HARTMANN, α) Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Komplexverbindungen; β) Das Termssystem eines Ions mit zwei *d*-AußenElektronen in einem Feld oktaedrischer Symmetrie. *Z. physik. Chem.* **197** (1951) 239–246; dgl. *Z. Naturforsch.* **6a** (1951) 751–754.

^{15c} H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen der Übergangselemente. *Angew. Chem.* **66** (1954) 768–776.

^{15d} H. HARTMANN und A. A. KRUSE, Über die Absorptionsspektren der Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms. *Z. physik. Chem. [N.F.5]* **9** (1955) 9–19.

^{15e} H. L. SCHLÄFER, Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. *Z. physik. Chemie* **11** (1957) 65–77.

^{15f} H. HARTMANN, Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen. *Angew. Chem.* **70** (1958) 155.

^{15g} H. L. SCHLÄFER, Quantentheoretische Untersuchungen der Lichtabsorption der Ionen $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. *Z. physik. Chem.* **4** (1955) 116–119.

^{16a} L. E. ORGEL, The effects of crystal fields on the properties of transition-metal-ions. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4756.

^{16b} L. E. ORGEL, Spektren of transition-metal complexes. *J. Chem. Physics* **23** (1955) 1004, 1819, 1824, 1958.

^{16c} L. E. ORGEL, Ion compression and the colour of ruby. *Nature* **179** (1957) 1843.

^{17a} J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN und CHR. K. JÖRGENSEN, I. Studies on absorption spectra. II. Results of calculations on the spectra and configuration of Cu^{2+} -Ions. *Acta Chem. Scandinavica* **8** (1954) 1275–1289.

^{17b} CHR. K. JÖRGENSEN, a) Studies of absorption spectra. IV. Some new transition group bands of low intensity. b) Studies of absorption spectra. VIII. Three and more *d*-electrons in cubic crystal fields. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1502–1515; **9** (1955) 116–121.

Basis vor (Kristallfeldtheorien, Ligandfeldtheorien), die sich gerade für die hier interessierenden *durchsichtigen, salzartigen Kristalle* und *Minerale* als sehr brauchbar erwiesen haben. Wir wollen diese Ansätze, insbesondere am Beispiel des Cr^{3+} -Ions als Farbgeber, kurz skizzieren.

II. Komplextheorie und Farbe (dazu Abb. 1)

Jedes Ion ist entsprechend seinem Elektronenbau durch eine ganz bestimmte Folge diskreter Energieniveaus (Energieterne) definiert (Abb. 1a), die insbesondere für den Fall der $3d$ -Übergangselemente unter dem Einfluß eines äußeren Kraftfeldes (Komplexfeld, Kristallfeld, Ligandenfeld), ähnlich dem bekannten „Stark“-Effekt der Spektrallinien, sowohl nach ihrer Energiehöhe (Schwingungszahl ν) verändert als auch in mehrere Unterterme (Spaltprodukte) aufgespalten werden können (Abb. 1b und 1c). Wichtigste Faktoren dieses „innerkristallinen“ Stark-Effektes für ein vorgegebenes $3d$ -Ion sind hierbei: die Zahl der Liganden, die Symmetrie des Komplex- bzw. Kristallfeldes und Ladung und Abstand der Komplexpartner.

Wie BETHE¹⁹ gezeigt hat, läßt sich der *Typus* der Termaufspaltung eines vorgegebenen Ions und damit die *Zahl der Spaltterme* nach gruppentheoretischen Prinzipien bereits allein aus der Symmetrie des Komplex- bzw. Kristallfeldes herleiten, während die speziellen Lagen der aus den Termaufspaltungen resultierenden „Spaltprodukte“ im Energiespektrum von Stärke und Abstandsverhältnissen im Liganden- bzw. Komplexfeld abhängen. Je stärker der Feldeinfluß und damit die Überlappung der ψ -Funktionen von Zentralion und Liganden (Koppelung), um so weiter werden die Absorptionsbänder in Richtung auf das Ultraviolett verschoben und umgekehrt. Hierbei sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: 1. Die *Koppelung* zwischen dem Termsystem

^{17c} C. J. BALLHAUSEN, Interpretation of spectra of transition-group complexes by means of the crystal field theory. Rec. Trav. Chim. Pays Bas. **75** (1956) 665–670.

^{17d} CHR. K. JÖRGENSEN, Comparative ligand field studies. III. The decrease of the integrals Fr for manganese(II) complexes as evidence for partly covalent bonding. Acta Chem. Scand. **11** (1957) 53–72.

^{17e} J. BJERRUM, A. W. ADAMSON and O. BOSTRUP, On the solvent dependence of the spectra of complex ions. Acta Chem. Scand. **10** (1956) 329–331.

^{17f} CHR. K. JÖRGENSEN, Absorption spectra of complexes with unfilled d -shells. Report to X. Solvay-Council, Brüssel (1956).

¹⁸ J. OWEN, The colours and magnetic properties of hydrated iron group salts, and evidence for covalent bonding. Proc. Royal Soc. [London] **227** (1954) 183–199.

¹⁹ H. BETHE, Termaufspaltung in Kristallen. Ann. Physik [5] **3** (1929) 133.

des farbgebenden Ions und dem Kristallfeld ist *schwach*. Dann bleiben die Einwirkungen gering. Dieser Fall liegt z.B. bei den seltenen Erden vor, bei denen die Leuchtelektronen der dreiwertigen Kationen, die sich in der inneren, nicht voll besetzten $4f$ -Untergruppe befinden, durch die abgeschlossene äußere Elektronenkonfiguration $5s^2p^6$ gegen die Einwirkung des Kristallfeldes weitgehend abgeschirmt werden²⁰. Immerhin ist die Koppelung mit dem Kristallgitter schon so groß, daß Termübergänge möglich werden, die beim freien Ion nicht auftreten.

2. Der andere Grenzfall *starker Koppelung* zwischen dem Termssystem des farbgebenden Ions und dem Liganden- bzw. Kristallfeld liegt bei den hier interessierenden $3d$ -Übergangsmetallen als Komplexbildnern vor. Ihre Leuchtelektronen sind in der nicht abgeschlossenen $3d$ -Untergruppe nahe der Atomoberfläche über dem abgeschlossenen Argon-Rumpf stationiert und den Einwirkungen des Kristallfeldes demgemäß weit unabgeschirmt ausgesetzt als die $4f$ -Elektronen der seltenen Erden. Das hat zur Folge, daß die diskreten Energieniveaus der $3d$ -Elektronen unter dem Einfluß des Kristallfeldes im allgemeinen zu breiten Energiebändern (Absorptionsbändern) werden.

H. HARTMANN und Mitarbeiter, denen wir hier folgen wollen, prüften ihre Theorie des „innerkomplexaren“ Stark-Effekts wesentlich an den von M. LINHARD⁸, R. TSUCHIDA⁷ und G. JOOS² aufgenommenen Absorptionsspektren farbiger Lösungen der Ionen der $3d$ -Übergangsmetalle. Die Theorie gilt, gleichwie die übrigen „Kristallfeld-Theorien“¹⁶⁻¹⁸, zunächst nur für *Lösungskomplexe*, also für ein endliches Komplexfeld (Ligandenfeld 1. Sphäre). Bei der engen Verwandtschaft zwischen den Baugesetzen anorganischer Komplexe und anorganischer Kristallstrukturen dürften jedoch kaum Bedenken bestehen gegen eine Übertragung dieser neueren Vorstellungen und Ergebnisse vom Bau der Lösungskomplexe auf den Bau der *Farbkomplexe in Kristallen* und damit auf die *Farbprobleme der ionogen bedingten Kristallfärbungen*. Auf dieser Basis seien im folgenden die Farbeigenschaften insbesondere Cr^{3+} -haltiger Kristalle und Minerale diskutiert.

Da das Absorptionsverhalten der Kristalle im sichtbaren Gebiet und damit ihre visuelle Farbe wesentlich durch Energieübergänge zwischen den energieärmsten Termen bzw. ihren „Spaltprodukten“ verursacht werden¹⁵⁻¹⁷, interessieren im folgenden vornehmlich diese tiefsten Terme, und zwar insbesondere der *Grundterm*, zum Teil noch

²⁰ K. H. HELLWEGE, Elektronenterme und Strahlung von Atomen in Kristallen. Ann. Physik. [6] 4 (1949) 95–160.

der nächst höhere Term gleicher Multiplizität (siehe Abb. 1a). Für sie gilt:

Das freie Cr^{3+} -Ion besitzt als Grundterm einen 4F -Term (Abb. 1a). Der nächste Quartetterterm ist der 4P -Term im Abstand von $\sim 14,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \approx 704 \text{ m}\mu$ vom Grundterm. Im strengen O_h -Ligandenfeld sollte der 4F -Term in drei Unterterme aufspalten, die zu den Darstellungen²¹ A_{2g} , T_{1g} und T_{2g} der Gruppe O_h gehören (Abb. 1b). Der 4P -Term spaltet im O_h -Feld nicht auf, verwandelt sich aber in einen T_{1g} -Term,

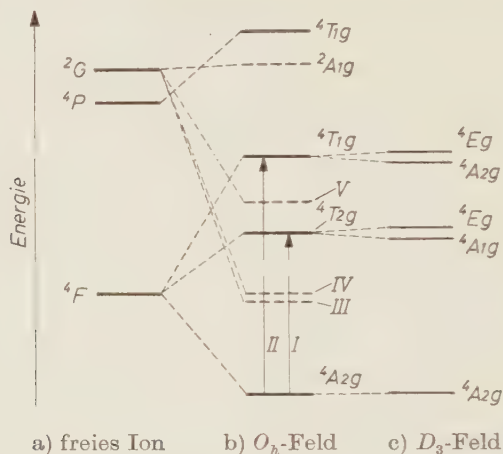


Abb. 1a bis c. Term-aufspaltung des freien Cr^{3+} (a), im $[\text{MX}_6]$ -Komplexfeld der Symmetrien O_h , z. B. Spinell, (b) und D_3 (c) (nach H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER)^{15c, 15d}.

der mit dem T_{1g} -Spaltprodukt des 4F -Terms in Wechselwirkung treten kann. (Weitere Veränderungen im Termsystem des Cr^{3+} -Ions in Farbkomplexen der Koordinationszahl 6 und der Komplexsymmetrien O_h , C_{4v} , D_{4h} und C_2 siehe^{15b, 15e, 22}.)

Im einzelnen ergeben sich für das Cr^{3+} -Ion im O_h -Feld, gemäß Abb. 1 und Tab. 1, zwei Absorptionsmaxima mittlerer Intensität²³ im sichtbaren Bereich (Übergänge I und II innerhalb der drei „Spalt-

²¹ Terminologie nach E. U. CONDON und G. H. SHORTLY: The theory of atomic spectra, Cambridge 1951. („Die Spaltprodukte“ bedeuten irreduzible Darstellungen.)

²² Y. TANABE and S. Y. SUGANO, Absorption spectra of complex ions. Journ. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 753, 766.

²³ $\log \varepsilon = 0,5$ bis $1,8$ (ε — Extinktionskoeffizient), während die farbbestimmenden Absorptionsbänder der eigentlichen Farbstoffe im allgemeinen 10^3 - 10^4 -fach intensiver sind ($\log \varepsilon = 3$ bis 4).

produkte“ des 4F -Grundterms), sowie einige weitere, sehr schwache, die Fluoreszenz bedingende⁵, linienartige Absorptionen als Übergänge (Interkombinationen) zwischen dem 2G -Term und dem 4F -Grundterm (Übergänge III bis V). Das ergibt für das Cr^{3+} -Ion als farbgebendem Zentrallion eine allgemeine Gestalt der Absorptionskurve gemäß den Spektren in Abb. 2, wobei die drei schwachen Maxima im allgemeinen nur an guten Einkristallpräparaten sichtbar werden (Abb. 2, Kurven 3 und 2), im folgenden darum zunächst vernachlässigt werden können.

Vermindert sich die Symmetrie des Komplexfeldes (Kristallfeldes), so steigt die Zahl der möglichen Übergänge, wie Abb. 1c zeigt, und das bisherige einfache Bild kompliziert sich (näheres siehe ^{11a, b}, sowie besonders ^{15b, 19, 22}).

Entsprechende Termgesetzmäßigkeiten, Term aufspaltungen, Energieübergänge und damit Absorptionsbanden, wie für das Cr^{3+} -Ion, lassen sich grundsätzlich auch für andere Übergangselemente mit nicht abgeschlossener $3d$ -Schale angeben. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind, unter Berücksichtigung nur des Grundterms, nach H. BETHE und H. HARTMANN in Tab. 1 zusammengestellt worden (^{15, 19}, dgl. ^{16, 17, 18, 22}).

Tabelle 1. Übersicht über die Zahl der $3d$ -AußenElektronen und Grundterme für die farbgebenden Ionen der Übergangsmetalle der 1. großen Periode, Zahl der von HARTMANN theoretisch ermittelten Spaltterme bei O_h -Symmetrie des aufgespaltenen Feldes und Anzahl der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Absorptionsbänder

farbgebendes Ion	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$3d$ -AußenElektronen	1	2	3	4	5	5	6	7	8
Grundterm	2D	3F	4F	5D	6S	6S	5D	4F	3F
Spaltterme bei O_h -Symmetrie des Feldes	2	3	3	2	1	1	2	3	3
Absorptionsbänder, berechnet (nach HARTMANN)	1	2	2	1	0	0	1	2	2
experimentell gefunden	1	2	2	1	0	0	1	2	2

Zur Tabelle: Ein S -Term ist gemäß Theorie gänzlich unabhängig vom Kristallfeld und spaltet nicht auf. In Übereinstimmung mit dieser Forderung der Theorie bewirken Mn^{2+} und Fe^{3+} als farbgebende Fremdionen, sofern ihre Menge sich in mäßigen Grenzen hält, im allgemeinen auch keine bzw. nur sehr schwache Färbung. Die vielfältigen, scheinbaren Widersprüche zu dieser Forderung dürften im

allgemeinen mit dem gleichzeitigen Auftreten mehrerer Valenzstufen dieser Elemente und dadurch bedingte Farbvertiefungen zusammenhängen. Mäßige Farbeffekte können allerdings auch auf Interkombinationsübergängen beruhen^{15c, 17d, 22}.

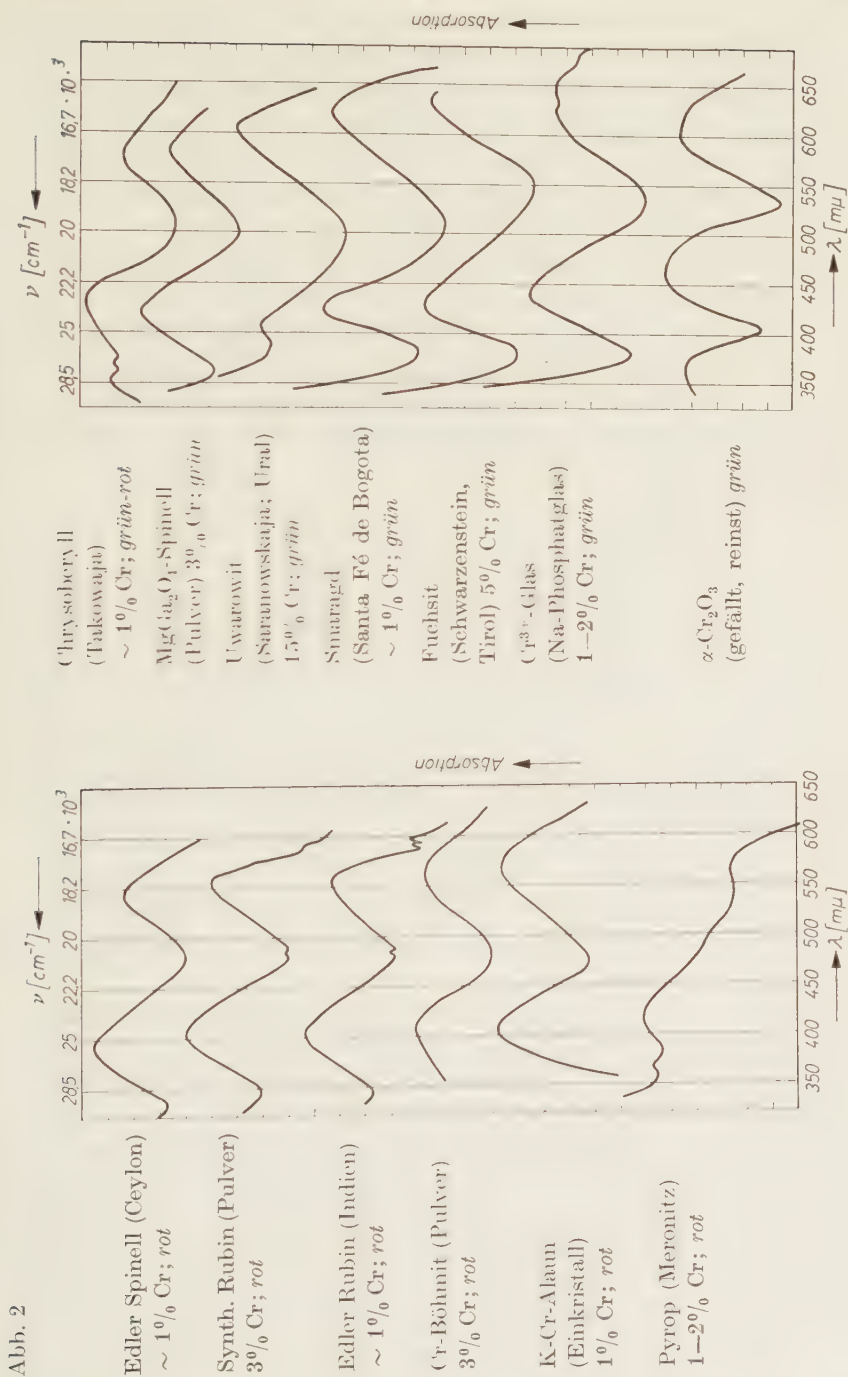
Im strengen Oktaederfeld (O_h -Feld) spalten auch P -Terme nicht auf, liefern also keine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, während D -Terme (Ti^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) unter diesen Symmetriebedingungen des Liganden- bzw. Kristallfeldes zwei „Spaltprodukte“ mit *einem* möglichen Übergang und damit eine Absorptionsbande im Sichtbaren liefern. F -Terme schließlich (V^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ergeben im O_h -Feld *drei* „Spaltprodukte“ mit *zwei* möglichen Übergängen und damit zwei Absorptionsbanden im Sichtbaren. Alle diese Übergänge sind für das freie Ion natürlich verboten und werden nur unter dem Einfluß der Gitterschwingungen des Kristall- bzw. Ligandenfeldes möglich. Bei niedrigerer Symmetrie des Komplex- bzw. Gitterfeldes steigt, wie unmittelbar einzusehen, die Zahl der Aufspaltungen und damit die Zahl der Absorptionsbanden im allgemeinen an, so daß es für die prinzipielle Klärung des Farbproblems der Kristalle und Minerale zweckmäßig ist, möglichst hochsymmetrische Kristallarten heranzuziehen. Es wird sich allerdings zeigen, daß insbesondere Cr^{3+} ein robuster Komplexbildner ist^{17e}, daß bei Cr^{3+} -Komplexen die Einhaltung der strengen Symmetrieforderungen der Theorie im allgemeinen nicht notwendig ist, und daß die Frage nach der für die Term aufspaltung wirksamen Symmetrie noch einer grundsätzlichen Klärung bedarf (vgl. hierzu V, c).

III. Typische Absorptionsspektren Cr^{3+} -haltiger Kristalle

Zur Illustration der vorstehenden allgemeinen Darlegungen ist in Abb. 2 eine Auswahl von Cr^{3+} -Absorptionskurven zusammengestellt worden, die im folgenden diskutiert seien:

a) Zur Meßtechnik

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit dem vollautomatischen Beckman-Spektralphotometer, Modell DK II, im Wellenlängenbereich von 200 $m\mu$ bis etwa 2500 $m\mu$. Im UV-Bereich wurde eine Wasserstofflampe, im sichtbaren und im Infrarot-Gebiet eine Wolframlampe als Lichtquelle benutzt. Die Absorptionskurven der *Einkristallplatten* wurden aus Durchlässigkeitswerten (gegen Luft = 100%), die der *Pulver* aus Remissionswerten (gegen frisch aufgedampftes MgO = 100%) erhalten. Alle Messungen fanden bei



Raumtemperatur statt. In der vorstehenden Spektrenfolge (Abb. 2) sind auf der Abszisse sowohl Wellenlängen (λ in $m\mu$) als auch Wellenzahlen (ν in cm^{-1}) aufgetragen worden, auf der Ordinate die Extinktion $E = \lg I_0/I_D$ für Einkristallplatten bzw. $E' = \lg I_{St}/I_R$ für Pulver ($I_0 = 100\%$ = eingestrahlte, I_D = durchgelassene Lichtintensität; $I_{St} = 100\%$ ist die vom Standard MgO , I_R ist die vom Präparat diffus reflektierte Lichtmenge).

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte war je nach Art und Güte der Präparate etwas verschieden. Sie erreichte für gute Einkristallpräparate eine Genauigkeit von ca. $1 m\mu$. Remissionsdiagramme waren im *Serien*versuch mit Mittelwertbildung im allgemeinen auf ~ 2 bis $3 m\mu$ genau reproduzierbar ablesbar. Bei Einzelmessung war die Reproduzierbarkeit, insbesondere bei sehr breiten Maxima, merklich geringer.

b) Diskussion der Spektren von Abb. 2

Wie ein Blick auf die Spektren bereits zeigt, ist der *allgemeine Bau* der Spektralkurven aller aufgeführten Kristalle und Minerale, einige wenige Beispiele von Naturkristallen mit komplexerem Chemismus (z.B. Pyrop) ausgenommen, *gleichartig* und entspricht bestens dem von der Theorie geforderten typischen Kurvenbau von Cr^{3+} -Spektren für *oktaedrische Koordination* (zwei Absorptionsmaxima mittlerer Intensität im sichtbaren Bereich). Hierbei ist das kurzwellige Maximum im allgemeinen etwas intensiver als das langwellige. Unterschiedlich sind jeweils Lage und Breite der Maxima und Minima (Absorptionsbanden und Durchlässigkeitsbereiche). Unterschiedlich sind ferner der Auslauf der Kurven zum IR und UV hin, sowie absolute und relative Höhe der Maxima. Hiernach lassen sich *drei Spektrengruppen* unterscheiden:

1. Eine „rote“ Gruppe mit Maximum I bei $\lesssim 540 m\mu$ bis $\sim 570 m\mu$ und Maximum II bei $\lesssim 390 m\mu$ bis $\lesssim 415 m\mu$.
2. Eine „grüne“ Gruppe mit Maximum I bei $\gtrsim 580 m\mu$ bis $\gtrsim 650 m\mu$ und Maximum II bei $\gtrsim 420 m\mu$ bis $\gtrsim 460 m\mu$.
3. Eine Übergangsgruppe, deren Maxima, mit kleinen Überschreitungen, zwischen jenen der roten und der grünen Farbgruppe liegen, deren Farbe demgemäß, je nach Beleuchtung, zwischen grün und rot spielt (Alexandrit-Effekt).

Wie Abb. 2 zeigt, verschieben sich die farbbestimmenden Maxima und Minima von Präparat 1 bis 13 von ihren kleinsten Werten beim Spinell Schritt für Schritt nach größeren λ -Werten, überschreiten die

durchaus fließenden Grenzen zunächst des Rot-Bereichs, dann des Rot-Grün-Bereichs und enden mit den Cr^{3+} -Gläsern im äußersten Grün. Hieraus folgt eindeutig, daß der Rot-Grün-Farbwechsel Cr^{3+} -haltiger Kristallarten *keine echte Diskontinuität der physikalisch-optischen Eigenschaften* anzeigt, sondern auf der besonderen Konstruktion des menschlichen Auges beruht und somit *nur eine physiologische Grenze bedeutet*.

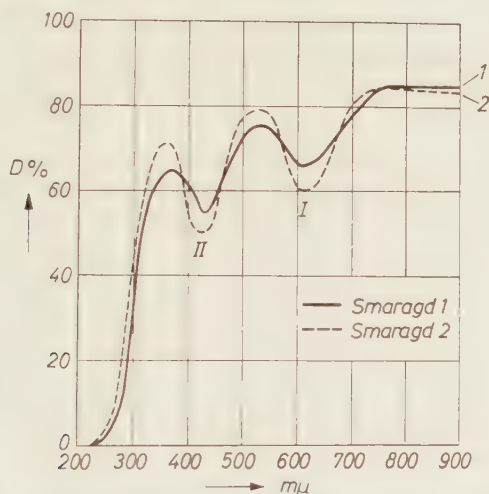


Abb. 3. Smaragd-Durchlässigkeitskurven. (Einkristallplatten: $9 \times 9 \times 4$ mm)
1. Smaragd von Jesus dos Meiras, Brasilien. 2. Smaragd von Santa Fé de Bogota, Columbien. Maximum I bei $605 \text{ m}\mu$ (1) bzw. $610 \text{ m}\mu$ (2). Maximum II bei $423 \text{ m}\mu$ (1) bzw. $420 \text{ m}\mu$ (2)

c) Im folgenden sind als Sonderbeispiele ferner die gemessenen Durchlässigkeiten zweier Beryll-Einkristallplatten $\perp c$ (nach^{11c}) wiedergegeben (s. Abb. 3).

Die Absorption im violetten und roten Bereich verleiht beiden Kristallen gelbe und blaugrüne Farbanteile; dieses Restgrün wird noch verstärkt durch die hohe Durchlässigkeit für grünes Licht (bei $\sim 520 \text{ m}\mu$). — Die Spektralanalyse beider Smaragde ergab nur Cr und Fe als färbende Ionensorten. Das Spektrum weist eindeutig und ausschließlich auf ein Farbion mit F -Term, also auf Cr^{3+} als Farbgeber, während Fe^{3+} , entsprechend seinem S -Term, keine merkbar gefärbten Komplexe ausbildet. Daß letzteres dennoch in merklicher Menge vorhanden ist, zeigt die um $\sim 50 \text{ m}\mu$ ins Sichtbare vorgeschobene UV-Absorptionsgrenze (Vergleichswert ist der eisenfreie, ca. 1% Cr^{3+} enthaltende MgAl-Spinell).

d) Folgerungen aus Abb. 2 und 3

1. Da das farbgebende Ion, ausweislich des gleichbleibenden allgemeinen Baues der Spektralkurven, für alle obigen Beispiele das Cr^{3+} -Ion ist, kann die immer wieder diskutierte *Änderung der Valenzstufe* des Cr als Ursache des Rot-Grün-Farbwechsels nunmehr sicher *ausgeschlossen* werden.

2. Die visuelle Farbe von Cr^{3+} -Komplexen ist weitgehend unabhängig von der Symmetrie der jeweiligen Cr-haltigen Kristallart. (Man vergleiche hierzu etwa die kubischen Kristallpaare Pyrop-Uwarowit bzw. MgAl-Spinell — MgGa-Spinell oder die monoklinen Kristallpaare Fuchsit—Kämmererit.)

3. Der Farbton Cr^{3+} -haltiger Kristallarten ist auch weitgehend unabhängig von der *Menge* an eingebautem Cr^{24} . Kleinste wie große Cr^{3+} -Gehalte können, je nach der Stärke des Komplexfeldes, insbesondere je nach Abstand Zentralion-Ligand, sowohl rote als auch grüne Farbkomplexe bilden. Man vergleiche etwa KCr-Alaun mit $\sim 12\%$ Cr (rot) und Uwarowit mit 5 bis 10% Cr (grün) oder MgAl-Spinell mit 3% Cr (rot) und MgGa-Spinell mit 3% Cr (grün).

4. Entgegen der strengen Theorie¹⁵⁻¹⁹ sind mäßige metrische Symmetrie-Erniedrigungen des Ligandenfeldes bzw. des Kristallfeldes und selbst gewisse Ligandenaustausche ($\text{O}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$) ohne wesentlichen Einfluß auf die allgemeine Gestalt der Cr^{3+} -Kurve.

IV. Aufweitung der „Farbkomplexe“, Farbe und Absorptionsspektrum Cr^{3+} -haltiger Kristalle (Rot-Grün-Farbgel)

a) Aufweitung der „Farbkomplexe“ durch Kontrapolarisation

Da die visuelle Farbe Cr^{3+} -haltiger Kristalle in erster Instanz von der Lage der beiden Absorptionsmaxima abhängt, ist nunmehr zu fragen, welche Einflüsse diese Lage bedingen. Betrachten wir hierzu eine größere Auswahl neuer Meßdaten von Cr^{3+} -farbigen Kristallen und Mineralen (s. Tab. 2).

^{24a} E. THILO, Über die Farbe des Rubins. Misc. Acad. Berol., Akademie-Verglag, Berlin, 1950.

^{24b} E. THILO, J. JANDER und H. SEEMANN, Die Farbe des Rubins und der $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristalle. Z. anorg. allg. Chem. **279** (1955) 2—17.

^{24c} E. THILO, J. JANDER, H. SEEMANN und R. SAUER, Über die Farbe des Rubins. Naturwiss. **37** (1950) 399.

^{24d} E. THILO und R. SAUER, Über die Farbe und andere Eigenschaften der Spinell-Mischkristalle des Systems $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Chem. d. Erde **17** (1954/55) 165—175.

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima bzw. Remissionsminima, Farbe und Farbkomplexe Cr-haltiger Kristalle und Minerale*

Nr.	Kristallart	Sym.	Gew. % Cr ₂ O ₃	Farbe	Absorptions- maximum		Farbkomplexe
					II	I	
1	Edler Rubin (Indien)	D _{3a}	<1	rot	410	556	[Al*O ₆]
2	Synth. Rubin (Verneuil)	D _{3a}	~1	rot	410	556	[Al*O ₆]
3	Edler Rubin (gepulvert)	D _{3a}	~1	rot	405	555	[Al*O ₆]
4	Synth. Rubin ¹ (P)	D _{3a}	~1	rot	405	555	[Al*O ₆]
5	Edler Spinell (Ceylon)	O _h	<1,5	rot	390	545	[Al*O ₆][MgO ₄]
6	Synth. MgAl ₂ O ₄ ² (P)	O _h	~1	rot	390	550	[Al*O ₆][MgO ₄]
7	Synth. Cr-Böhmit ³ (P)	D _{2h}	~2	rot	404	562	[Al*O ₄ (OH) ₂]
8	K(Al, Cr)-Alaun (Kr)	T _h	0,5	rot	403	565	[Al*(H ₂ O) ₆][SO ₄]
9	K(Al, Cr)-Alaun (P)	T _h	0,5	rot	404	566	[Al*(H ₂ O) ₆][SO ₄]
10	Pyrop (Meronitz)	O _h	~2	rot	412	563	[Al*O ₆][MgO ₈][SiO ₄]
11	Kämmererit ⁴ (s. Abb. 6) (analog Kotschubeyit)	nkl	→5	rot	403	545	[AlO ₄ (OH) ₂][SiO ₄] [Mg*(OH) ₆]
12	$\alpha \searrow \beta$ Ga ₂ O ₃ ⁵ (P)	(siehe Tab. 3)	3	grün	440	607	[Ga*O ₆]
13	Cr ₂ O ₃ (reinst) (P)	D _{3a}	100	tief- grün	460	600	[CrO ₆]

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Kristallart	Sym.	Gew. %/o Cr ₂ O ₃	Farbe	Absorptions- maximum II I	Farbkomplexe
14	MgGa ₂ O ₄ -Spinell (P)	O _h	3	grün	420 573	[Ga*O ₆][MgO ₄]
15	MgCr ₂ O ₄ (P)	O _h	79	braun	445 575	[CrO ₆][MgO ₄]
16	MgAl* ₂ O ₄ + 2,3 Al* ₂ O ₃ ⁶	kub.	1	grün	427 578	[α-Al*O ₆][γ-Al*O ₆][MgO ₄]
17	γ-Al ₂ O ₃ (vgl. Abb. 5)	kub.	~1	grün	~420 615	[γ-Al*O ₆]
18	(Chrysoberyll) ⁷ (Takowajia)	D _{2h}	~1	grün	~425 576	[Al*O ₆][BeO ₄]
19	Cr-Mullit* (Vernicul)	rhb.	~1	grün	405 600	[Al*O ₆][AlO ₄][SiO ₄]
20	Uwarowit ⁹ (Ural)	O _h	>20	tief- grün	403 605	[Al*O ₆][CaO ₈][SiO ₄]
21	Eidler Smaragd ¹⁰ (s. Abb. 3)	D _{6h}	~1	grün	423 605	[Al*O ₆][BeO ₄][SiO ₄]
22	Synth. Smaragd (Chatham)	D _{6h}	~1	grün	435 603	[Al*O ₆][BeO ₄][SiO ₄]
23	Cr-Diopsid ¹¹ (P)	C _{2h}	~2	grün	430 620	[(Mg, Al*)O ₆][(Si, Al)O ₄]
24	Cr-Smaragdit ¹² (P)	C _{2h}	—	grün	425 615	[(Mg, Al*)O ₄ (OH ₂)][(Si, Al)O ₄]
25	Fuchsit ¹³ (P)	C _{2h}	~5	grün	424 630	[Al*O ₄ (OH) ₂][(Si, Al)O ₄]
26	Na-Phosphatgläser ¹⁴	—	1—2	grün	440 645	[CrO ₆]
27	Na, Ca-Silikatgläser ¹⁵	—	1—2	grün	450 650	[CrO ₆]
28	CrCl ₃ ¹⁶	—	—	tiefrot	525 ~730	[CrCl ₆]

Al* bzw. Mg* bzw. Ga*: durch Cr³⁺ diadoch ausgetauschte Positionen.

Zur Tabelle: Mit (P) bezeichnete Präparate sind Pulver und wurden in Remission gemessen, alle übrigen Präparate wurden in Form von Einkristallplatten im durchfallenden Licht vermessen. Nur letztere ergeben absolute Absorptionswerte. * bezeichnet die von Cr^{3+} eingenommene Gitterposition.

Kleine Abweichungen dieser Meßwerte gegenüber früheren ^{11a,b} sind teils durch den Wechsel des Meßgerätes, teils durch die Präparierung des Meßguts bedingt. Die älteren Meßwerte wurden mit dem Beckman-DU, die jetzigen mit dem etwas genaueren, vollautomatischen Beckman-Spektralphotometer DK-2 erhalten. Im Durchlicht vermessene Präparate wiesen öfter deutliche Unterschiede gegenüber den entsprechenden Remissionswerten auf, wie die Präparate Nr. 1 bis 4 bzw. 5 bis 6 bzw. 8 bis 9 zeigen; desgleichen ergaben Sinterprodukte je nach Herstellung, etwas wechselnde Meßwerte und vielfach etwas andere als gepulverte Schmelzprodukte der gleichen Substanz. Manche dieser Unterschiede sind sicher reell und zeigen kleine Strukturunterschiede, insbesondere verschiedene Packungsdichten an (z. B. Verneuil-Spinell, Sinter-Spinell und Natur-Spinell); andere Unterschiede dürften mit den Unzulänglichkeiten der Remissionsmethode zusammenhängen.

1. Sinterprodukt (2 Stunden; 1400°C). 2. Sinterprodukt (2 Stunden; 1400°C). 3. Autoklavensynthese (54 Stunden; 300°C ; 100 atm). 4. Kopdağ, Türkei. 5. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, gesintert bei 500°C , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, gesintert bei 1400°C . 6. Verneuil-Einkristall: $[\alpha\text{-AlO}_6] =$ komprimierter $[\text{AlO}_6]$ -Komplex, wie im Korundgitter, $[\gamma\text{-AlO}_6] =$ gelockerter $[\text{AlO}_6]$ -Komplex, wie im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gitter. 7. Al_2BeO_4 . 8. $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. 9. $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. 10. $\text{Be}_3(\text{Al},\text{Cr})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. 11. $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, Dreiser Weiher, Eifel. 12. Amphibol, Saas-Tal, Schweiz. 13. Cr-Muskovit, Schwarzenstein, Tirol. 14. Erschmolzen im Glaslabor, E. Leitz, Wetzlar. — Das langwellige Maximum zeigte leichte Triplettaufspaltung, vermutlich infolge der starken Verzerrungen der Sechserkomplexe. 15. Nach W. WEYL¹⁰. 16. $5 \times 5\text{ mm}^2$ große Einkristallschuppen nach (001): Schichtengitter mit fast ideal-oktaedrischen $[\text{CrCl}_6]$ -Gruppen; Symmetrie D_3 . — Die rote Farbe ist in diesem Falle wesentlich durch die große Intensität von Maximum II (bei $525\text{ m}\mu$, d. h. im Grün) bedingt; Maximum I (bei $730\text{ m}\mu$) dürfte auf die visuelle Farbe kaum noch Einfluß haben. Letzteres Maximum wies als einziges Kristallbeispiel deutliche Triplett-Aufspaltung auf (siehe auch Cr^{3+} -Gläser).

Diskussion von Tab. 2: Die obere Hälfte der Tabelle enthält Beispiele der roten Gruppe, die untere Beispiele der grünen Gruppe. Man überzeugt sich leicht, daß *Al-Oxyde* zum größeren Teil zur roten Gruppe, zu einem kleineren Teil auch zur rot-grünen Übergangsgruppe, aber nur in ganz wenigen Fällen zur grünen Gruppe gehören, während die *Silikate* sich hinsichtlich der Farbzugehörigkeit im allgemeinen gerade umgekehrt verteilen.

Die Lage der Absorptionsmaxima eines vorgegebenen Farbions hängt, wie unter Kap. II dargelegt wurde, wesentlich von der Stärke der Einwirkung des „Komplex“- bzw. „Kristallfeldes“^{5,15,18} auf das Zentralion (hier Cr^{3+}) ab, und zwar derart, daß eine Schwächung des

Kristallfeldes gemäß $\Delta E \sim \nu \sim 1/\lambda$ eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach größeren λ -Werten — kleineren Schwingungszahlen (ν) bewirken sollte. Da nun die Silikate der Tab. 2 gegenüber den zugehörigen einfachen Oxyden fast allgemein eine solche Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen aufweisen, so wird der Gedanke nahegelegt, diese Verschiebung als *Kontrapolarisation* = *Aufweitung* der farbbestimmenden Cr^{3+} -haltigen $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe = „Farbkomplexe“ der einfachen Oxydgitter durch die Si-Zentren der Silikate zu deuten. Selbstverständlich kann eine solche Betrachtung nur für Kristallgitter mit „Farbkomplexen“ etwa gleichen Bindungszustands und etwa gleicher Bindungsstärke sinnvoll sein. Das dürfte aber für die in Tab. 2 aufgeführten korund- und spinellartigen Oxyde und Alumosilikate im allgemeinen zutreffen (Näheres siehe Kap. V. b und Tab. 7). Können wir somit die rote Farbe Cr-haltiger *Al-Oxyde* und die grüne Farbe Cr-haltiger *Alumosilikate* gewissermaßen als „normal“ ansehen, so wäre nunmehr zu fragen, warum Pyrop, Kämmererit und KCr-Alaun, entgegen der Erwartung rot gefärbt sind, und die Cr^{3+} - bzw. Ga^{3+} -reichen Oxyde, die Tonerde-Überschußspinelle und Chrysoberyll, entgegen der Erwartung, zur grünen Farbgruppe gehören! Zur Beantwortung dieser Frage seien im folgenden die Beziehungen zwischen Komplexaufweitung = Schwächung des Kristallfeldparameters und Lage der Maxima im Absorptionsspektrum Cr-haltiger Kristalle allgemeiner behandelt.

b) Komplex- und Gitteraufweitung durch diadochen Al-Ga-Austausch (Isomorphie-Effekt)

Der Ionenradius des Al^{3+} beträgt 0,57 Å, der des Ga^{3+} ist 0,62 Å (Goldschmidt-Radien). Auch ein Al-Ga-Austausch sollte somit die $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe aufweiten und, wie der Kontrapolarisationseffekt, eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach größeren λ -Werten bewirken. Diese Erwartung wird, wie die Tab. 3 und 4 zeigen, auch vollauf bestätigt.

Zu Tab. 3 und 4: Cr-haltige $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ -Mischkristalle bis $\sim 40\%$ Ga_2O_3 sind bei Tageslicht im Pulver rot, Mischungen um 40 bis 45% Ga_2O_3 grau (Mischfarbe aus rot + grün) und alle Mischungen mit mehr als 50% Ga_2O_3 grün. Entsprechend diesem Farbwechsel verschieben sich beide Cr^{3+} -Maxima mit steigendem Ga-Gehalt, wie Tab. 3 zeigt, praktisch gleichförmig von ihren kurzwelligsten Werten beim Korund bis zu ihren langwelligsten Werten beim reinen Ga_2O_3 . Entsprechendes

Tabelle 3. Farbe und Spektrum Cr-haltiger Al_2O_3 – Ga_2O_3 -Kristalle

Kristallphase	Gew.-%			Remissionsminima (λ -Werte in $m\mu$)		visuelle Farbe	Dar- stellungs- weise
	Al_2O_3	Ga_2O_3	Cr_2O_3	II	I		
α - Al_2O_3 (nat.)	99	—	1	405	555	rot	gepulverte
„ (synth.)							Einkristalle
α -(Al,Ga) $_2O_3$	77	20	3	406	563	rot	
$\alpha + \beta$ -(Al,Ga) $_2O_3$	67	30	3	408	568	hellrot	Pulver: 4 Stunden bei 1400°C gesintert
$\beta + \alpha$ -(Al,Ga) $_2O_3$	57	40	3	415	582	grau	
β -(Al,Ga) $_2O_3$	48,5	48,5	3	420	587	hell- grün	
β -(Al,Ga) $_2O_3$	20	77	3	28	598	grün	
β - Ga_2O_3 (mkl.)	0	97	3	~ 440	605	grün	
α - Ga_2O_3 (trig.)	0	97	3	(~367)	4440 ~ 605	gelb- grün	14 Stunden bei 500°C
α - Cr_2O_3 (trig.)	—	—	100	(365)	462 600	grün	Pulver (ge- fällt, reinst)

Tabelle 4. Farbe und Spektrum Cr-haltiger $MgAl_2O_4$ – $MgGa_2O_4$ -Spinelle

Kristallphase	Gew.-%			Absorptions- maxima bzw. Remissions- minima (λ -Werte in $m\mu$)		Farbe	Darstellung
	Al_2O_3	Ga_2O_3	Cr_2O_3	II	I		
$MgAl_2O_4$ { (nat.) Kr		—	~ 1	390	545	rot	
(synth.) (P)		—	3	390	550	rot	
$Mg(Al,Ga)_2O_4$ (P)	72	25	3	392	560	rot	2 4 Std. bei 1400°C gesintert
$Mg(Al,Ga)_2O_4$ (P)	48,5	48,5	3	408	563	blaßrot	
$MgGa_2O_4$ (P)	—	97	3	420	573	hellgrün	
$MgCr_2O_4$ (P)	—	—	100	445	575	braun	

gilt für die Spinellmischreihe der Tab. 4. Nur liegt hier der Rot-Grün-Farbumschlag, wegen des geringeren Selbstkontrapolarisations-effektes durch die Al^{3+} zweiter Sphäre (siehe Kap. V), und wegen des komprimierenden Einflusses der für die Tetraederpositionen zu großen Mg-Ionen auf die Oktaederpositionen, bei merklich höheren Ga-Werten, nämlich bei ~ 50 bis 55% Ga_2O_3 (Näheres siehe Tab. 7).

Die Lagen der Absorptionsmaxima der Al-Ga-Mischglieder mit konstantem, kleinem Cr-Gehalt als Farbindikator ergeben sich somit

aus jenen der Komponenten durch einfache Interpolation (Additivitätsbeziehung). Beide Mischkristallreihen zeigen ferner, daß der Rot-Grün-Farbumschlag nicht an eine Mengengrenze für Cr^{3+} gebunden ist.

(Al, Ga) $_2\text{O}_3$ -Mischkristalle bis etwa 50% Ga_2O_3 kristallisieren im Korundgitter (α - Ga_2O_3 = metastabil), Mischkristalle mit höheren Ga_2O_3 -Gehalten besitzen die Struktur des unter Normalbedingungen stabilen β - Ga_2O_3 (siehe Tab. 3). Da aber beide Ga_2O_3 -Modifikationen durch Cr^{3+} -Einbau grün gefärbt werden mit nahe gleicher Lage der Maxima (siehe Tab. 2 und 3), so kann der α - β -Strukturwechsel für die vorstehenden Farbbetrachtungen zunächst vernachlässigt werden.

Al-Ga-Mischkristalle beider vorstehenden Mischreihen mit mittleren Ga-Gehalten gehören ausweislich der Lage ihrer Absorptionsmaxima (siehe Tab. 3 und 4) zur rot-grünen Übergangsgruppe. Sie reagieren demgemäß besonders empfindlich auf Änderungen der λ -Zusammensetzung des Lichtes. Die bei Tageslicht grauen Mischungen und die ihnen benachbarten hellgrünen Mischungen der Tab. 3 und 4 erscheinen demgemäß bei Lampenlicht rosa, die den Grau-Mischungen benachbarten Hellrot-Mischungen tiefer rot. Beide Mischkristallreihen zeigen also Farbeffekte, die dem Thermochromie-Effekt sehr ähneln. Dennoch sind sie von diesem grundsätzlich verschieden. Beim vorstehenden Rot-Grün-Farbwechsel handelt es sich um *selektive Absorption* bzw. *Durchlässigkeit* bei *konstanter Temperatur*, also um die Änderung der visuellen Farbe als Folge der wechselnden Blau-Rot-Zusammensetzung des einfallenden Tages- bzw. Lampenlichtes. Als Thermochromie hingegen bezeichnet man die Änderung der Lichtabsorption bzw. -durchlässigkeit mit der Temperatur bei *konstanter* λ -Zusammensetzung des einfallenden Lichtes. Bei nur visueller Beobachtung werden sich beide Effekte allerdings häufig überdecken und können dann leicht zu falschen Deutungen Anlaß geben.

c) Komplex- und Gitteraufweitung durch Erwärmung (Thermochromie)

Es ist bekannt, daß die rote Farbe des Rubins bei genügender Erwärmung ($\sim 600^\circ\text{C}$) über grau nach grün umschlägt^{24, 25} und daß dieser Farbwechsel reversibel, momentan und beliebig wiederholbar ist (Thermochromie). Auch diese, in ihrer Deutung bisher immer noch unstrittene Eigenschaft des Rubins — sie ist grundsätzlich für alle

²⁵ O. WEIGEL, Über die Farbänderung von Korund und Spinell mit der Temperatur. N. Jb. Min., Beil.-Bd. 48 (1923) 274—309.

Kristallarten mit Cr^{3+} als Farbgeber zu erwarten — läßt sich nach den vorstehenden Erkenntnissen als *einfache thermische Aufweitung* des Kristalls und damit der „Farbkomplexe“, mit *adäquater Verschiebung der Absorptionsmaxima nach größeren λ -Werten* deuten. Als gute Bestätigung dieser Deutung mag die Feststellung gelten, daß die Graumischungen der Tab. 3 und 4 und die ihnen nahe benachbarten Mischglieder den Rot-Grün-Farbwechsel bereits bei weit geringerer Erwärmung bzw. Abkühlung zeigen als Rubin oder edler Spinell. Für die Graumischungen selber (bezogen auf Tageslicht) genügten bereits kochendes Wasser bzw. Kohlensäureschnee, um den Grün- bzw. Rot-Farbwechsel zu erzeugen.

Analoge Rot-Grün-Farbumschläge, wie für Rubin beschrieben, beobachtete E. KOLBE auch bei Erwärmen und Abkühlen von Cr-Alaun-Lösungen⁶: Eine 0,2-molare violette KCr-Alaunlösung änderte die Farbe bei Erwärmen auf 74 °C sukzessive über blau und blaugrün zu grün. Hierbei verschob sich das langwellige Absorptionsmaximum (Maximum I) wie folgt: bei 19,5°C = 571 m μ (violett), bei 34,6°C = 579 m μ (blau), bei 52,7°C = 583 m μ (blaugrün) und bei 74°C = 585 m μ (grün). Bei Wiederabkühlung auf 19,5 °C stellt sich, allerdings sehr langsam, die violette Ausgangsfarbe mit dem langwelligen Maximum bei 571 m μ wieder her. Es handelt sich also ganz offenbar um eine analoge *Aufweitung* bzw. *Kontrahierung des „Farbkomplexes“* bei Erwärmen bzw. Abkühlen mit entsprechender „Änderung des Kristallfeldparameters“ wie beim Rubin.

Über weitere vermutliche Thermochromieeffekte, und zwar in Lösungen, berichtet M. JÖRGENSEN^{17f}: Bei Abkühlung schlägt die Farbe einer rosenroten Co(II)-Salz-Lösung um nach gelb, desgleichen die grüne Farbe einer Ni(II)-Salz-Lösung nach himmelblau. In beiden Fällen bewirkt die *Abkühlung* also eine Farbverschiebung nach *kürzeren* Wellenlängen, entsprechend einer Verstärkung des „Kristallfeldparameters“, während bei Erwärmung sinngemäß die umgekehrte Farbverschiebung beobachtet wurde. Eine solche Deutung der Farbänderungen komplexer Ionen in Lösungen setzt natürlich voraus, daß Zahl und Anordnung der Liganden um das Zentralion im betrachteten Temperaturbereich im statistischen Mittel praktisch gleich bleiben.

d) Aufweitung der „Farbkomplexe“ durch Einbau wechselnder Cr^{3+} -Mengen (Konzentrationseffekt)

Da der Ionenradius von Cr^{3+} (0,64 Å) noch etwas größer ist als der des Ga^{3+} (0,62 Å), so muß auch ein *diadocher Al—Cr-Austausch* Komplex-

aufweitend wirken. Und zwar sollten sich die Absorptionsmaxima des Cr^{3+} -Spektrums gemäß dem „Isomorphieeffekt“, lückenlose und echte isomorphe Mischbarkeit im System Al_2O_3 — Cr_2O_3 vorausgesetzt, mit steigendem Cr-Einbau von ihren kurzwelligsten Werten im Cr-armen Rubin kontinuierlich bis zu den sehr langwelligen Werten des reinen Cr_2O_3 verschieben. Das ist auch der Fall, wie Tab. 5 zeigt.

Tabelle 5. *Farbe und Spektrum Cr-haltiger Elektrokorunde**

Gew.-% Al ₂ O ₃	Gew.-% Cr ₂ O ₃	Mol.-% Cr ₂ O ₃	Absorptions- maxima bzw. Remissionsminima		Farbe	
			in mμ			
			II	I		
99	1	0,7	405	555	rot	Einkristall (gepulvert)
95	5	3,4	406	557	rot	Elektrokorund (gepulvert)
90	10	6,9	407	560	rot	Elektrokorund (gepulvert)
70	30	22,3	418	569	rot	Elektrokorund (gepulvert)
50	50	40,2	424	575	grün	Elektrokorund (gepulvert)
20	80	73,2	445	588	grün	Elektrokorund (gepulvert)
—	100	100	462	600	grün	gefällt (reinst)
—	100	100	462	600	grün	Einkristall (gepulvert)

* Nach W. SCHILLY, Bonn (unveröffentlicht).

Die Lage der zwei „Kristallfeld“-Maxima wird in der Mischreihe Al_2O_3 — Cr_2O_3 (analog Al_2O_3 — Ga_2O_3) durch isomorphen Kationenaustausch also *kräftig verschoben*, im Gegensatz zu manchen Erfahrungen mit Cr^{3+} -Lösungskomplexen (vgl. hierzu Kap. V, b).

An sich bildet der diadoche Einbau wechselnder Cr^{3+} -Mengen nur einen Spezialfall des „Isomorphie-Effektes“. Es empfiehlt sich dennoch, das jeweilige *farbgebende Zentrion* auch in seiner Funktion als *bloßen Ausweiter des „Farbkomplexes“* wegen seiner gleichzeitigen Funktion als „Farbgeber“ gesondert zu behandeln und diese Mengenabhängigkeit, wie bei den Lösungskomplexen üblich, als „Konzentrationseffekt“ zu bezeichnen. Alle anderen Kationenaustausche, auch solche mit Eigenfarbe, gehören bei Betrachtung von Cr^{3+} als „Farbgeber“ somit zweckmäßig zum „Isomorphie-Effekt“.

e) Additivität von Konzentrationseffekt und Isomorphieeffekt

Nach vorstehendem Abschnitt ist zu erwarten, daß die *bloße* Aufweitungsfunktion des Cr^{3+} -Ions auf Farbkomplexe auch von anderen diadochen Kationen entsprechender Größe übernommen werden kann, insbesondere von Kationen mit abgeschlossenem Schalenbau. Das ist auch der Fall, wie die folgende Versuchsreihe (Tab. 6) zeigt, in der die Teilfunktion des Cr^{3+} als „Komplexaufweiter“ von dem etwa gleich großen Ga-Ion stellvertretend übernommen wird (diese Stellvertretung bezieht sich natürlich nur auf die „Lage“ der Absorptionsmaxima, nicht auf deren Höhe).

Tabelle 6. *Gitteraufweitung und Lage der Absorptionsmaxima bei diadochem Austausch Al–Ga bzw. Cr*

Pulver- präparate	Gew.-%			aufweitende Atomarten in Mol.-% X_2O_3	Remissions- minima λ -Werte in $m\mu$		visuelle Farbe
	Al_2O_3	Ga_2O_3	Cr_2O_3		II	I	
Al_2O_3 (nat.) } (synth.) }	~99	—	~1	Cr ~ 0,7	405	556	rot
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	70	—	30	Cr ~ 22	415	567	rot
$(\text{Al,Ga,Cr})_2\text{O}_3$	67	30	3	Ga+Cr ~ 21	408	568	rot
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	50	—	50	Cr ~ 40	430	575	grün
$(\text{Al,Ga,Cr})_2\text{O}_3$	48,5	48,5	3	Ga+Cr ~ 36	420	587	grün
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	20	—	80	Cr ~ 73	445	588	grün
$(\text{Al,Ga,Cr})_2\text{O}_3$	20	77	3	Ga+Cr ~ 68	428	598	grün
Cr_2O_3	—	—	100	Cr = 100	(365) 462	600	grün

Ionenradien (GOLDSCHMIDT): $\text{Al}^{3+} = 0,57$; $\text{Ga}^{3+} = 0,62$; $\text{Cr}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$.

Die Tab. 2 bis 6 zeigen, daß die „Lagen“ der Absorptionsmaxima eines farbgebenden Ions (hier Cr^{3+}) als Folge von Kontrapolarisationseffekt, Konzentrationseffekt und Diadochieffekt über den gesamten sichtbaren Spektralbereich verschoben sein können! Um die Maxima einer Absorptionskurve einem bestimmten farbgebenden Ion zuzuordnen zu können, müssen wir somit den Einfluß jedes einzelnen dieser Effekte auf die Lage der Absorptionsmaxima kennen. Es muß also insbesondere die Konzentration, sowohl des „Farbgebers“, wie die aller anderen am Aufbau des betreffenden Kristallgitters beteiligten

Bausteine bekannt sein. Schon mit diesen Feststellungen werden die großen Schwierigkeiten der absorptionsspektrometrischen *Ausdeutung* der chemisch meist sehr komplex zusammengesetzten *Naturkristalle* offenbar (s. B. Pyrop in Abb. 2). Zugleich wird der geringe Erfolg der bisherigen diesbezüglichen Bemühungen gut verständlich.

f) Aufweitung der Farbkomplexe in Lockerstrukturen

1. *Überschuß-Spinelle*. Ein markantes Beispiel für die Möglichkeit der Aufweitung eines „Farbkomplexes“ und demgemäß für die Beeinflussung seiner visuellen Farbe sind die Verneuil-Spinelle der Technik, die bekanntlich aus zuchttechnischen Gründen mit erheb-

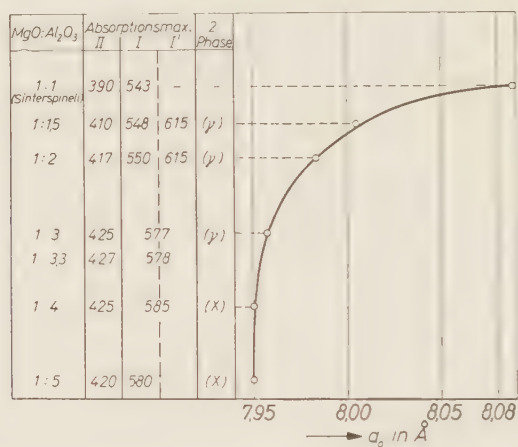
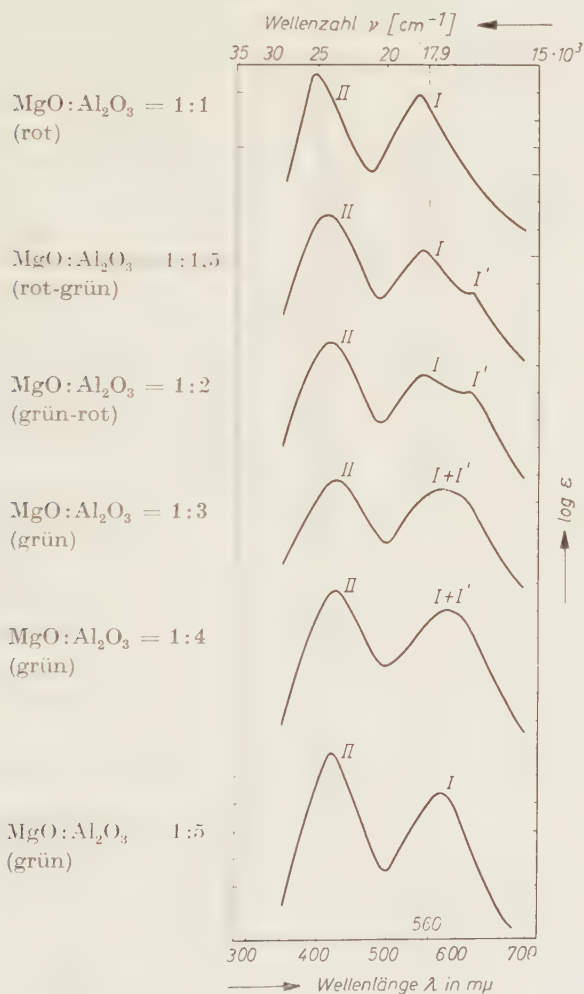


Abb. 4. Absorptionsmaxima und Zellenperiode von Mg-Al-Spinell-Einkristallen (nach VERNEUIL) mit 1 Gew.-% Cr₂O₃

lichen Al₂O₃-Überschüssen als Mischkristalle MgAl₂O₄-γ-Al₂O₃ hergestellt werden. Da mit steigendem Al₂O₃-Einbau in das Spinellgitter in wachsendem Maße Leerstellen im Mischgitter entstehen, die durch Kontraktion des Gesamtgitters (siehe Abb. 4) nicht völlig kompensiert werden, so verbleibt eine, mit dem Al₂O₃-Überschuß *steigende Restaufweitung* des Mischkristalls und damit der [AlO₆]-Komplexe, die sich durch Einbau von Cr³⁺-Ionen als *Indikator für Aufweitungseffekte in Gestalt einer λ-Verschiebung* sichtbar machen lassen sollte.

Die Spektrenfolge in Abb. 5 bestätigt diese Erwartung auch vollauf und gibt damit zugleich eine zwanglose Deutung für den bekannten Rot-Grün-Farbwechsel solcher Mischkristalle bei höherem Al₂O₃-Überschuß.

Außer der erwarteten Grün-Verschiebung weist die Farbkurve Cr^{3+} -haltiger Spinelle mit mäßigem Al_2O_3 -Überschuß aber noch ein *zusätzliches langwelliges Maximum* bei $615\text{ m}\mu$ aus. Dies neue Maximum (I') wird mit steigendem Al_2O_3 -Überschuß zunächst auf Kosten des normalen Spinell-Maximums (I) deutlicher (Abb. 5, Kurve 3), vereinigt sich dann aber bei etwa 2 Mol Al_2O_3 -Überschuß mit dem letzteren unter Bildung einer breiten, scheinbar einheitlichen Absorptionsbande.



Mg-Al-Spinell-Einkristalle + 1 Gew.-% Cr_2O_3

Abb. 5. Durchlässigkeitskurven von Spinelleinkristallen nach VERNEUIL mit 1 bis 5 Mol Al_2O_3 -Überschuß

die eine viel zu starke Grün-Verschiebung des eigentlichen Spinell-Maximums vortäuscht (Abb. 5, Kurve 4). Dieser Gestaltwandel der Kurve im Bereich des langwelligen Maximums wird von einem entsprechenden Formeffekt auch der kurzwelligen Absorptionsbande (II) begleitet: Im (1:1)-Spinell ist auch dieses Maximum schmal und scharf (Abb. 5, Kurve 1), wird mit steigendem Al_2O_3 -Überschuß, bei gleichzeitiger Grün-Verschiebung, aber deutlich breiter und erreicht seine größte Breite, zugleich mit dem langwelligen Maximum, etwa beim (1:3)-Spinell. Bei weiter steigendem Al_2O_3 -Überschuß verschärft sich das Maximum wieder, unter gleichzeitiger leichter Rot-Verschiebung (Abb. 5, Kurven 5 und 6).

Die so beschriebenen Formänderungen lassen den Schluß zu, daß die Farbkurven von Spinellen mit mäßigen Al_2O_3 -Überschüssen *auch im Kurzwellenbereich ein zusätzliches, hier allerdings nicht aufgelöstes, Maximum* besitzen, das bei höheren Al_2O_3 -Überschüssen wieder verschwindet. Hieraus folgt, daß Verneuil-Kristalle mit kleineren bis mittleren Al_2O_3 -Überschüssen (bis $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 \lesssim 1:3.5$) *nur einen Teil des Al_2O_3 -Überschusses in homogener Verteilung enthalten*, während ein weiterer, und zwar merklicher Anteil als höchst disperse, *orientiert entmischte besondere Phase* vorliegt, für die, wegen der konstanten Lage des Maximums I', konstante Konfiguration angenommen werden muß. Entmischungsphase und Spinellwirkkristall dürften also als gesättigte Grenzmischkristalle vorliegen.

Als Entmischungsphase kommt nur eine Al_2O_3 -Phase in Frage, die, wie die Existenz des zusätzlichen Maximums I' beweist, ebenfalls Cr^{3+} eingebaut enthält (Maximum I' bei $\sim 615 \text{ m}\mu$; Maximum II' bei $\sim 420 \text{ m}\mu$).

Wie die langwellige Lage der Maxima der unbekannten Al_2O_3 -Phase anzeigt, muß sie ein erheblich stärker aufgeweitetes Gitter besitzen als der zugehörige, Al_2O_3 -gesättigte Wirtsspinell. Es dürfte sich somit ziemlich sicher um das sehr locker gepackte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ handeln. Das Verschwinden des zusätzlichen Maximums I' und die erneute Verschärfung und leichte Rot-Verschiebung beider Spinell-Maxima bei hohen Al_2O_3 -Überschüssen (Abb. 5, Kurve 5 und 6) besagt dann, daß der entmischte Al_2O_3 -Anteil in eine andere Al_2O_3 -Phase übergegangen sein muß (x -Phase der Abb. 4), die entweder kein Cr^{3+} eingebaut hat oder deren Maxima praktisch an derselben Stelle liegen wie die des Wirtspinells²⁶. Mit diesen Befunden ergibt sich zugleich, daß $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von Cr^{3+} *grün*, $x\text{-Al}_2\text{O}_3$ entweder *grün* oder gar nicht gefärbt wird und daß erstere Al_2O_3 -Phase gegenüber $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stark aufgelockerte $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe besitzen muß.

Parallel zur absorptionspektrometrischen Vermessung dieser Verneuil-Spinelle wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Sie ergaben auch bei Anwendung empfindlichster Nachweismethoden „Röntgenhomogenität“ für alle Überschußspinelle bis zur Zusammensetzung $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : \sim 3$, sie ergaben jedoch, analog²⁶, die Anwesenheit einer zweiten Phase für Mischkristalle mit mehr als etwa 2 Mol Al_2O_3 -Überschuß (siehe Abb. 4).

Entsprechend dem Zustandswechsel pseudoeinphasig \rightarrow zweiphasig bei etwa 2 Mol Al_2O_3 -Überschuß war die Abnahme der Zellenperioden des Wirtsspinells bis zu Überschüssen von etwa 2 Mol Al_2O_3 gleichförmig und sehr stark, sank oberhalb dieses Wertes aber schnell auf praktisch Null herab (Abb. 4).

Der vorstehende Abschnitt zeigt somit, daß die hier benutzte *Methode des isomorphen Einbaus komplexbildender Farbionen* als relativ einfache und empfindliche Untersuchungsmethode für *subtile Strukturprobleme*, insbesondere Packungsprobleme und beginnende Ausscheidungszustände gelten kann und daß sie bereits Ordnungs- bzw. Umordnungszustände anzuzeigen vermag, die die Röntgenmethoden, jedenfalls zur Zeit, nicht nachzuweisen gestatten²⁶.

2. *Gläser*. — Auch Cr^{3+} -haltige Silikat-, Phosphat- und Boratgläser zeigen allgemein das typische Cr^{3+} -Spektrum mit zwei Maxima mittlerer Intensität im Sichtbaren¹⁰. Und zwar werden sie durch Cr^{3+} wegen ihrer stets mehr oder weniger aufgelockerten Packung erwartungsgemäß grün gefärbt (vgl. Tab. 2; desgleichen^{10,16}). Das Cr^{3+} -Ion muß also auch in diesen Gläsern, im statistischen Mittel, in allerdings stark *aufgelockerter* und deutlich gestörter (s. Tripletttaufspaltung!) *Sechseckoordination* vorliegen, aufgelockert sowohl infolge der allgemein geringen Packungsdichte der Gläser, wie auch infolge der Kontrapolarisationseffekte von seiten der Si^{4+} - bzw. P^{5+} - bzw. B^{3+} -Zentren. Dieser doppelten Auflockerung und damit Schwächung des „Ligandenfeldes“ entspricht gut die extrem starke Grün-Verschiebung der Absorptionsmaxima aller Gläser (vgl. Tab. 2 und Abb. 2).

V. Zur Deutung der Ausnahmen der Rot-Grün-Farbgel

Mit den vorstehend dargelegten verschiedenen Möglichkeiten der Beeinflussung der $[\text{AlO}_6]$ -Packungen lassen sich bereits alle *Grün-Ausnahmen* unserer Farbgel verstehen, und zwar als *Kontrapolarisationseffekt* beim Chrysoberyll (Tab. 2 und 7), als *Diadochie-Effekt* bei

²⁶ H. SAALFELD und H. JAGODZINSKI, Die Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Mg-Al-Spinelle. *Z. Kristallogr.* **109** (1957) 87–109.

allen Ga-reicheren Oxyden, als *Konzentrationseffekt* bei allen Cr_2O_3 -reicheren Kristallarten und als *Gitterlücken-* oder *Lockerstruktureffekt* bei Verneuil-Spinellen, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Gläsern (vgl. Tab. 2). Unverständlich bleiben jedoch noch die drei *Rot-Ausnahmen*: Pyrop, Kämmererit und Cr-Alaun. Um sie zu verstehen, sei zunächst der Kontrapolarisationseffekt genauer betrachtet.

a) Kontrapolarisation und Selbstkontrapolarisation

Wie bei der Diskussion von Tab. 2 bereits dargelegt, beruht der Rot-Grün-Farbwechsel beim Übergang von einfachen Cr-haltigen Al-Oxyden zu „vergleichbaren“ Cr-haltigen Alumosilikaten offenbar auf einer relativen Verschiebung der Absorptionsmaxima der Silikate gegenüber den vergleichbaren Oxyden nach längeren Wellen bzw. der Wellenzahlen nach kleineren Werten. Als „vergleichbar“ im hier betrachteten Sinne können z. B. die in der folgenden Tab. 7 aufgeführten Kristallpaare mit ähnlichem Bindungszustand und ähnlicher Gitterfestigkeit gelten. Verglichen wird jeweils ein einfaches Oxyd- bzw. Hydroxydgitter (Spalte 1) mit einer komplexeren Kristallart (Spalte 3), die außer den gleichen Kationen, wie das Oxyd, noch zusätzliche, stärker polarisierende Kationen, insbesondere Si und Be, enthält.

Die Spalten 3 und 5 der Tabelle enthalten die λ - und ν -Meßwerte für die „Kristallfeldmaxima“ I und II für 9 Kristallpaare, sowie die Differenzwerte $\lambda_{\text{I}} - \lambda_{\text{II}}$ und $\nu_{\text{I}} - \nu_{\text{II}}$ je Kristallpaar in Millimikron bzw. cm^{-1} . Die Meßwerte zeigen, daß $\nu_{\text{I}} - \nu_{\text{II}}$, mit Ausnahme von Cr_2O_3 und MgCr_2O_4 , für alle Kristallarten der Tab. 7 bemerkenswert konstant ist, und zwar $\approx 7000 \text{ cm}^{-1}$, während es für beide Cr-Oxyde sehr genau 5000 cm^{-1} beträgt. Die Ursache der Ausnahmewerte für letztere Oxyde dürfte ihre hohe Cr-Konzentration sein, die vermutlich den Bindungszustand im Komplex (desgleichen im Kristall) und damit das Kraftgesetz gegenüber den Al-Komplexen stärker verändert. — Spalte 6 schließlich enthält die λ - und ν -Änderungen von Maximum I und Maximum II für den Strukturwechsel Oxyd \rightarrow Silikat als Folge des Kontrapolarisationseffektes.

Nehmen wir z. B. den mittleren Energiebetrag der langwelligen „Kristallfeldmaxima“ $\nu_{\text{I}} \approx 17\,300 \text{ cm}^{-1}$ als experimentelles Maß für die Größe des „Kristallfeldparameters“ (Δ bzw. Dq usw.^{15–18}), so bildet die Änderung von ν_{I} beim Strukturwechsel Oxyd \rightarrow Silikat ein Maß für die entsprechende Änderung der Kristallfeldeinwirkung auf das

Tabelle 7. Kontrapolarisation und Verschiebung der Absorptionsmaxima Cr^{3+} -haltiger Kristallarten

Nr.	Cr^{3+} - haltiges Oxyd	Maxima I und II		Cr^{3+} -haltiges Silikat	Maxima I und II		$\delta\lambda$ ($m\mu$)	$\delta\nu$ (cm^{-1})
		λ ($m\mu$)	ν (cm^{-1})		λ ($m\mu$)	ν (cm^{-1})		
1	α - Al_2O_3 (Korund)	(II) 405	24690	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Mullit)	405	24690	0	0
		(I) 555	18020		600	16670	+ 45	- 1350
		+ 150	- 6670		+ 195	- 8020		
2	α - Al_2O_3 (Korund)	(II) 405	24690	Al_2BeO_4 (Chrysoberyll)	425	23530	+ 20	- 1160
		(I) 555	18020		576	17360	+ 21	- 660
		+ 150	- 6670		+ 151	- 6170		
3	$MgAl_2O_4$ (Spinell)	(II) 390	25640	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (Pyrop)	412	24270	+ 22	- 1370
		(I) 545	18350		563	17760	+ 18	- 590
		+ 155	- 7290		+ 151	- 6510		
4	α - Al_2O_3 (Korund)	(II) 405	24690	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (Smaragd)	423	23640	+ 18	- 1050
		(I) 555	18020		605	16530	+ 50	- 1490
		+ 150	- 6670		+ 182	- 7110		
5	γ - $AlO \cdot OH$ (Böhmit)	(II) 404	24750	Fuchsit (siehe Tab. 2)	424	23585	+ 20	- 1165
		(I) 562	17790		630	15870	+ 68	- 1920
		+ 158	- 6960		+ 206	- 7715		
6	γ - $AlO \cdot OH$ (Böhmit)	(II) 404	24750	Smaragdit (siehe Tab. 2)	425	23530	+ 21	- 1220
		(I) 562	17790		615	16260	+ 53	- 1530
		+ 158	- 6960		+ 190	- 7270		
7	α - Al_2O_3 (Korund)	(II) 405	24690	$MgAl_2O_4$ (Spinell)	390	25640	- 15	+ 950
		(I) 555	18020		545	18350	- 10	+ 330
		+ 150	- 6670		+ 155	- 7290		
8	α - Cr_2O_3	(II) 462	21645	$MgCr_2O_4$ (Spinell)	445	22470	- 17	+ 825
		(I) 600	16670		575	17390	- 25	+ 720
		+ 138	- 4975		+ 130	- 5080		
9	γ - $AlO \cdot OH$ (Böhmit)	(II) 404	24790	Kämmererit (siehe Tab. 2)	403	24810	- 1	+ 60
		(I) 562	17790		545	18350	- 17	+ 560
		+ 158	- 6960		+ 142	- 6460		

Termsystem des Cr^{3+} -Ions, also ein Maß für den *Kontrapolarisationseffekt*, insbesondere der Si-Zentren der Silikatgitter auf deren $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe (Farbkomplexe). Da Koordination, Zentralion und Liganden der „Farbkomplexe“ der verglichenen Kristallarten jeweils unverändert sind, der Komplexabstand R , etwa als Funktion R^{-5} (vgl. ^{17e,27}), somit als einzige wesentliche Variable des zur Zeit wenig bekannten Energiegesetzes für den Kristallfeldparameter verbleibt, so zeigt $\delta\nu_{\text{I}}$ *Abstandsänderungen Zentralion-Ligand als Folge des Kontrapolarisationseffektes* an. — Aus Tab. 7 (Spalte 6) folgt weiter, daß die „Farbkomplexe“, d. h. die Cr-haltigen $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe der in der Tabelle verzeichneten Kristallgitter, beim Strukturwechsel Oxyd \rightarrow Silikat für die Kristallpaare 1 bis 6 *aufgeweitet*, für die Kristallpaare 7 bis 9 hingegen im komplexeren Oxyd (rechte Spalte) *verengt* werden! (Über die Ableitung von Maßzahlen für diese Komplexaufweitungen bzw. -verengungen siehe folgenden Abschnitt.)

Die in Tab. 7 verzeichnete starke *Grün*-Verschiebung der Absorptionsmaxima für die Silikate Nr. 1 bis 6 steht in 5 Fällen mit ihrer tatsächlichen Farbe im Einklang. Unverständlich bleibt hiernach jedoch die *rote* Farbe des Pyrops, trotz gleichem Absolutbetrag für $\delta\lambda_{\text{I}}$ und $\delta\lambda_{\text{II}}$, wie bei Mullit und Chrysoberyll (Tab. 7, Nr. 3). Unverständlich bleibt auch die *Rot*-Verschiebung der Absorptionsmaxima der komplexeren gegenüber den einfachen Oxyden bei den Kristallpaaren 7 bis 9.

b) Rot-Ausnahmen

1. Pyrop. — Für die Rot-Verschiebungen der Proben 7 bis 9 (Tab. 7) bietet sich nach den bisherigen Erfahrungen unschwer der Einfluß der Al-Ionen zweiter und höherer Sphäre auf die $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe als Erklärung an, also der *Kontrapolarisationseffekt durch Kationen derselben Art*, die auch die Farbkomplexe selber bilden. Sie sind im $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ in größerer Dichte vorhanden als in den zugehörigen Spinellen. Die „Farbkomplexe“ sind im Korund und Cr_2O_3 demgemäß etwas stärker aufgelockert, die zugehörigen Absorptionsmaxima etwas langwelliger gelegen als in den zugehörigen Spinellen. Wir wollen diesen Kontrapolarisationseffekt, der durch die gleiche Kationenart hervorgerufen wird, die auch den Farbkomplex selber bildet, als *Selbstkontrapolarisation* bezeichnen.

Mit der Deutung der besonders kurzwelligen Lage der Spinellmaxima wird nunmehr auch die rote Farbe des Pyrops verständlich.

²⁷ R. L. BELFORD, Univers. of Calif., Rad. Lab. (1955), (U. C. R. L.—3051).

Die Verschiebung der Maxima durch Kontrapolarisation reicht im Falle des Kristallpaares Spinell-Pyrop, trotz des erheblichen Absolutbetrages für $\delta\lambda$ -I und -II, eben nicht aus, um bei der sehr kurzwelligen Lage der Spinellmaxima die Rot-Grün-Grenze zu überschreiten (siehe Tab. 7, Nr. 3). — Damit kann auch die rote Farbe des Pyrops als qualitativ befriedigend geklärt angesehen werden. Zugleich wurde erneut deutlich, in welch hohem Maße das Absorptionsspektrum des Cr^{3+} -Ions als empfindliche Gittersonde für kleinste Aufweitungs- bzw. Kontraktionseffekte von $[\text{AX}_6]$ -Komplexen ($\text{A} = \text{Al}$ und Diadoche, $\text{X} = \text{O}$ bzw.

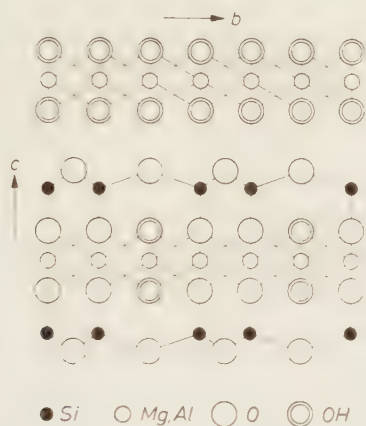


Abb. 6. Chlorit-Struktur, Projektion auf (100)

OH bzw. H_2O) in verschiedenartigsten Kristallstrukturen dienen kann. Unverständlich bleibt jedoch immer noch die rote Farbe von Alaun und Kämmererit.

2. *Kämmererit*. — Die rote Farbe des Kämmererits als Schichtsilikat ist nach den bisherigen Erfahrungen um so unverständlicher als der strukturell recht ähnliche Fuchsit die erwartete grüne Farbe der meisten Silikate aufweist. Eine nähere Betrachtung beider Kristallstrukturen ergibt jedoch gerade hinsichtlich des Cr^{3+} -Einbaus für beide Silikate wesentliche Unterschiede (siehe Abb. 6).

Das Fuchsit-Gitter besitzt nur eine durch Cr^{3+} besetzbare, quasi-oktaedrische Al-Position, und zwar als Zentralion von $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ -Komplexen (Tab. 2 und 8). Kämmererit hingegen besitzt neben dieser Sechserposition noch eine gänzlich andersartige, ebenfalls quasi-oktaedrische Gitterlage in den brucitartigen Zwischenschichten (siehe Abb. 6). In ersterer Gitterposition sind alle O-Liganden, wie die Figur

Tabelle 8. *Komplexfarbe und Koordination einiger Cr-haltiger natürlicher und synthetischer Kristalle*

Kristallart	Sym- metrie	Strukturformel	visuelle Farbe	Koordinations- komplexe
Fuchsit (Cr-Glimmer)	mkl.	$\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$	smaragd- grün	$[\text{Al}^*\text{O}_4(\text{OH})_2]$ $[\text{SiO}_4]$
Cr-Kaolin	mkl.	$\text{Al}_4^*(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	grün	$[\text{Al}^*\text{O}_2(\text{OH})_4]$ $[\text{SiO}_4]$
K-Al-Alaun (+ Cr)	kub.	$\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	violett- rot	$[\text{Al}^*(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]$
Kämmererit Cr- Kotschu- beyit	Cr- Chlo- rite	mkl. $\text{MgAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ $+ 3[(\text{Mg}, \text{Al}^*)(\text{OH})_{2-3}]$	violett- rot	$[(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_4(\text{OH})_2]$ $[\text{SiO}_4]$ $[(\text{Mg}, \text{Al}^*)(\text{OH})_6]$
Cr-Böhmmit (hydro- therm.-synth.)	rhb.	$\gamma\text{-AlOOH}$	violett- rot	$[\text{Al}^*\text{O}_4(\text{OH})_2]$

Al*: durch Cr^{3+} diadoch ausgetauschte Al-Positionen.

zeigt, *hauptvalenzmäßig* sowohl an Al, wie an Si gebunden. Sie unterliegen somit dem starken *Feldeinfluß beider Ionenarten* und lassen damit aufgeweitete Farbkomplexe erwarten. In den brucitartigen Gitterlagen hingegen sind die OH-Liganden nur mit Mg (bzw. Cr^{3+}) durch Hauptvalenzen verknüpft. Sie unterliegen demgemäß keiner nennenswerten Kontrapolarisation durch benachbarte Kationen und lassen daher kurzweilig gelegene Absorptionsmaxima, mithin *rote* Farbe erwarten. Da Kämmererit die letztere Farbe tatsächlich aufweist, so folgt umgekehrt, daß die Cr^{3+} -Ionen im Kämmererit sicher *nicht* die Al-Positionen der Alumosilikatschicht besetzen (vgl. Tab. 8). Es verbleibt also nur die Mg-Position der brucitartigen Zwischenschichten. Zur weiteren Stützung dieser Folgerung wurde versucht, Cr-haltigen Brucit unter hydrothermalen Bedingungen herzustellen. Dies gelang bisher nicht sicher, wohl aber die Darstellung eines Cr^{3+} -haltigen rosaroten Böhmits bei 300 °C und 100 atü im 54stündigen Autoklavenversuch (vgl. Tab. 8). Hieraus folgt, daß Cr^{3+} -haltige Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{Al}, \text{Cr})\text{O}_4(\text{OH})_2]$ *rote* Farbe besitzen, sofern sie *keinen stärkeren kontrapolarisierenden Feldkräften* unterliegen, aber *grüne* Farbe, wenn solche Einflüsse bestehen, wie für Smaragdit und Fuchsit (Tab. 2 und 8). Diese Feststellung spricht nachdrücklich für den Einbau der Cr^{3+} -Ionen in den brucitartigen Zwischenschichten, erklärt damit zwanglos die rote Farbe des Kämmererits und weist zugleich den Weg für die Deutung der roten Farbe des

Cr-Alauns. Es ist hierbei ohne Belang, daß der Cr^{3+} -Einbau bisher nur für den Komplex $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ gelang, nicht aber unmittelbar für die im Kämmererit vorliegende Gruppierung $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$. Die Austauschmöglichkeit $\text{Mg}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ ist durch den Cr^{3+} -Einbau in Diopsid und Smaragdit ohnehin gesichert (s. Tab. 2). Wesentlich ist offenbar, daß eine oktaedrische bzw. pseudo-oktaedrische $[(\text{Al}, \text{Mg})\text{X}_6]$ -Gruppierung in der Struktur vorhanden ist.

3. *Cr-Alaun*. — Die beherrschenden komplexbildenden Zentren im Cr-Alaungitter sind die S^{6-} -Ionen und die Cr^{3+} -Zentren. Erstere bilden $[\text{SO}_4]$ -Komplexe, letztere $[(\text{Al}, \text{Cr})(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Komplexe. Das ergibt Bindungsketten $\text{Cr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \dots \text{O} \leftarrow \text{S}$. Die Liganden der Cr^{3+} -Komplexe sind also in jedem Fall gegen die S-Zentren durch deren O-Liganden isoliert, so daß höchstens schwache Kontrapolarisationseffekte wirksam werden können. Das ergibt für die Alaunstruktur kompakte $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Komplexe und, in guter Übereinstimmung mit den Tatsachen, rote Farbe. Die „Farbkomplexe“ im Alaunkristall unterliegen somit keinem nennenswerten „Kristallfeldeinfluß“, sondern werden, wie die Lösungskomplexe, wesentlich von den *Liganden 1. Sphäre* bestimmt.

e) Ligandenfeld-Kristallfeld-Symmetrie

Im vorstehenden wurde gezeigt, daß die Farbkomplexe im Alaunkristall und im Kämmererit mit dem restlichen Kristallgitter nur durch schwache Nebenvalenzkräfte verbunden sind. Für die Term aufspaltung des farbgebenden Cr^{3+} -Ions dürfte somit auch nicht das eigentliche „Kristallfeld“, sondern praktisch nur das Ligandenfeld 1. Sphäre verantwortlich sein. Als „Kristallfeld“ soll hierbei ein Komplexfeld verstanden werden, in dem über das Anziehungspotential der Liganden 1. Sphäre hinaus auch die der 2. und der höheren Sphären merkliche Anteile zum Gesamtpotential beitragen. Bei Annahme eines reinen Ligandenfeldes für die Alaune würden auch die sehr geringen Lageverschiebungen der Absorptionsmaxima von Cr-Selenatalaun (Kristall) gegenüber Cr-Sulfatalaun (Kristall) und Cr-Alaun-Lösungen gut verständlich^{11a}. Daraus folgt aber weiter, daß die „Farbkomplexe“ in Alaun und Kämmererit, wie überhaupt in ausgeprägt heterodesmischen Komplex- und Schichtengittern auch *nicht* der eigentlichen *Kristallsymmetrie* verpflichtet sein können, sondern praktisch nur der *Symmetrie des Ligandenfeldes 1. Sphäre*! Wir können die Kristalle absorptionspektrometrisch somit in zwei wesentlich verschiedene Gruppen einteilen:

1. In ausgeprägt *heterodesmische Komplex- und Schichtengitter*, deren Farbkomplexe und Farbion-Aufspaltungstypus in erster Näherung nur der Symmetrie des Ligandenfeldes 1. Sphäre verpflichtet sind. Doch sei besonders darauf hingewiesen, daß diese Symmetrie nicht die Symmetrie der Punktlagen der Farbkomplexe im Kristallgitter sein kann.

2. In ausgeprägt *homodesmische Koordinationsgitter* (Korund, Spinell, Silikate zum Teil), deren Farbkomplexe und Termaufspaltung wesentlich auch der *Symmetrie* des Ligandenfeldes 2. und höherer Sphäre, also des *eigentlichen Kristallfeldes*, verpflichtet sind. Es erscheint denkbar, daß ein Teil der Diskrepanzen zwischen Theorie¹⁵⁻¹⁹ und Experiment hinsichtlich der Beziehungen zwischen *Kristallsymmetrie* und *Termaufspaltung* hiermit eine Erklärung findet. Eine weitere Quelle für Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment dürfte in der erheblichen Breite der Absorptionsbänder der Kristallfeld-aufspaltung zu suchen sein, die feinere Termaufspaltungen und demgemäß Symmetrieunterschiede nicht erkennen läßt.

VI. Komplexaustausche und Gestaltpersistenz der Absorptionsspektren Cr^{3+} -farbiger Kristallarten

Alle bisher diskutierten Beispiele Cr^{3+} -haltiger Kristallarten zeigen übereinstimmend, daß mäßige, ja teils erhebliche Änderungen des Liganden- bzw. Kristallfeldes, im Gegensatz zur strengen Theorie¹⁵⁻¹⁹, die *allgemeine Form* der Cr^{3+} -Absorptionskurven, mit zwei Maxima mittlerer Intensität im Sichtbaren, im Rahmen der Auflösungsleistung der benutzten Meßmethodik nicht ändern, daß ihre *Vergleichbarkeit* somit *weitgehend erhalten* bleibt. Insbesondere lassen die folgenden Austausche die allgemeine Spektrengestalt unverändert:

1. Austausch des Zentralions durch diadoche, nichtfärbende Ionenarten einschließlich der Farbionen mit *S*-Term z. B. Fe^{3+} und Mn^{2+} .

2. Vollständiger oder partieller Ligandenaustausch $\text{O}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$ z. B. in den Wirtkomplexen $[\text{AlO}_6]$ bzw. $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ bzw. $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ bzw. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]$ bzw. $[\text{CrCl}_6]$ (letzterer Farbkomplex wies jedoch leichte Triplett-aufspaltung des langwelligen Absorptionsmaximums auf. — Vgl. Erläuterung zu Tab. 2).

3. Änderungen der Kristall- bzw. Ligandensymmetrie von ideal-oktaedrisch bis monoklin-pseudo-oktaedrisch (vgl. vorigen Abschnitt).

Wesentlich für die Persistenz der allgemeinen Kurvengestalt und damit für die Vergleichbarkeit der Farbkomplexe und Absorptionsspektren Cr^{3+} -haltiger Kristallarten ist jedoch offenbar ihr vorwiegend

ionogener Valenzcharakter und das Vorhandensein quasioktaedrischer, für die Aufnahme von Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} und anderer isomorpher Ionensorten geeignet dimensionierter Sechser-Gruppierungen von Dipolen oder 1- bis 2-wertigen Anionen. Die Struktur der $3d$ -Elektronenwolke des Cr^{3+} -Ions und damit sein Termsystem sind also offenbar wenig empfindlich gegen Änderungen des Ligandenfeldes nach Symmetrie, Ligandenart und Zentralabstand, sofern es nur angenähert oktaedrisch bleibt, ganz im Gegensatz zu anderen $3d$ -Ionen (vgl. ^{11c,12}). Die Ursachen für diese ungewöhnliche Persistenz des Cr^{3+} -Termsystems sind vermutlich in der besonders stabilen Symmetrie seiner $3d$ -Elektronenwolke²⁸ und in der hohen Komplexenergie des Cr^{3+} -Ions^{15a} zu suchen, die praktisch nur oktaedrische Koordination zulassen und das Termsystem gegen nicht zu große Änderungen (siehe jedoch CrCl_3 !) von Abstand und Stärke der Komplexpartner ziemlich unempfindlich machen (harter Komplex^{17c}).

Mit Vorstehendem ist ersichtlich eine weitgehende Vergleichbarkeit der Absorptionsspektren sehr verschiedenartiger Kristallgitter mit Cr^{3+} als färbendem Ion gegeben. Im folgenden sei versucht, auf dieser experimentellen Basis eine erste Maßzahl abzuleiten für die offenbaren Beziehungen zwischen den gemessenen $\delta\lambda$ bzw. $\delta\nu$ der Absorptionsmaxima, als Maß für die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldstärke, und den zugehörigen Abstandsänderungen δR bei Kationen- bzw. Ligandenaustausch im $[\text{MX}_6]$ -Farbkomplex. Experimentelle Daten hierfür finden sich in den Tab. 2 bis 5 und Tab. 7. Hieraus seien zwei Beispiele mit extremem Kationenaustausch (bei Konstanz der Liganden) und ein Beispiel mit extremem Anionenaustausch (bei Konstanz des Zentralions) ausgewählt (Tab. 9).

Die Tabelle enthält α) die Wellenlängen und Wellenzahlen der typischen Cr^{3+} -Absorptionsmaxima von sechs Kristallarten, β) ihre λ - bzw. ν -Änderungen $\delta\lambda$ bzw. $\delta\nu$ bei Kationen- bzw. Ligandenaustausch und γ) die den $\delta\lambda$ bzw. $\delta\nu$ zugeordneten Radiendifferenzen $\delta R = r_{\text{Cr}} - r_{\text{Al}}$ bzw. $r_{\text{Cl}} - r_{\text{OH}}$. Wir betrachten im folgenden nur die Änderungen des als Maß für die Kristallfeldenergie benutzten langwelligen Kristallfeldmaximums $\delta\lambda_I$ und $\delta\nu_I$ (siehe Differenzwerte).

Gemäß Tab. 9 beträgt die Änderung der Kristallfeldenergie beim Übergang von $[\text{AlO}_6]$ zu $[\text{CrO}_6]$ im Mittel $\delta\nu_I = -1200 \text{ cm}^{-1}$. Da Symmetrie, Valenz und Ligandenart bei diesem Kationenaustausch unverändert bleiben, so bedeutet dieser Wert wesentlich eine *Abstands-*

²⁸ F. C. ROMEJN, Physical and crystallographical properties of some spinels (I and II). Diss. Leiden, 17. 6. 1953; Phil. Res. Rep. 8 (1953) 304, 321.

Tabelle 9. Kationen- bzw. Anionen-Austausch und λ - bzw. ν -Änderung der Absorptionsmaxima Cr^{3+} -haltiger Farbkomplexe

Kationenaustausch (siehe Tab. 3 bis 6)

	Kristallart	Kristallfeldmaxima				Radiendifferenz
		$\lambda\text{I} [\text{m}\mu]$	$\lambda\text{II} [\text{m}\mu]$	$\nu\text{I} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu\text{II} [\text{cm}^{-1}]$	
1a	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cr)	555	405	18020	24690	$r_{\text{Cr}^{3+}} - r_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ \AA}$
1b	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	600	462	16670	21645	
2a	MgAl_2O_4 (Cr)	545	390	18350	25640	$r_{\text{Cr}^{3+}} - r_{\text{Al}^{3+}} = 0,07 \text{ \AA}$
2b	MgCr_2O_4	575	445	17390	22470	

Anionenaustausch (siehe Tab. 2)

	Kristallart	Kristallfeldmaxima				Radiendifferenz
		$\lambda\text{I} [\text{m}\mu]$	$\lambda\text{II} [\text{m}\mu]$	$\nu\text{I} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu\text{II} [\text{cm}^{-1}]$	
3a	Kämmererit	545	403	18350	24810	$r_{\text{Cl}^{-1}} - r_{\text{OH}^{-1}} \approx 0,4 \text{ \AA}$
3b	CrCl_3 (krist.)	730 ⁽⁺⁾	525	13700	19050	

(Cr) bedeutet Zusatz von etwas (1%) Cr^{3+} als Farbgeber.

(+) Maximum zeigte schwache Tripletaufspaltung.

änderung im Komplex und zwar, gemäß dem negativen Vorzeichen, eine Komplexaufweitung und dementsprechend eine Schwächung des Kristallfeldes. Damit ergibt sich als Änderung der Term-aufspaltungshöhe und damit der Kristallfeldenergie für den Austausch $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ im Kraftfeld 2wertiger Liganden: $\delta\nu_{\text{I}} (\text{Al} \rightarrow \text{Cr}) \sim -1200 \text{ cm}^{-1} \dots \text{prop.} \dots + 0,07 \text{ \AA}$ (Komplexaufweitung). Entsprechend ergibt sich für die Änderung der Term-aufspaltungsgröße und damit der Kristallfeldenergie (hier = Ligandenfeldenergie) bei Konstanz des Zentralions im Kraftfeld 1-wertiger Liganden:

$\delta\nu_{\text{I}} (\text{OH} \rightarrow \text{Cl}) \sim -4600 \text{ cm}^{-1} \dots \text{prop.} \dots + \approx 0,4 \text{ \AA}$ (Komplexaufweitung).

Eine Abstandsvergrößerung im Komplex bewirkt im Feld 2-wertiger Anionen somit eine wesentlich stärkere Schwächung der Term-aufspaltungshöhe und damit der Ligandenfeldenergie als eine entsprechende Abstandsvergrößerung im Feld 1-wertiger Anionen.

Ein Vergleich der Kristallfeldänderungen bei Al—Cr-Austausch mit den in Tab. 7 nachgewiesenen Kontrapolarisationseffekten auf die $[\text{MO}_6]$ -Farkomplexe als Folge vor allem der Kraftfelder der Si-Ionen 2. und höherer Sphäre, also des eigentlichen Kristallfeldes, ergibt nun für beide ν -Effekte interessanterweise dieselbe Größenordnung (für

ersteren $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, für letzteren $1000 \text{ bis } 2000 \text{ cm}^{-1}$), während die Feldeinflüsse der einwertigen Liganden, bezogen auf eine Komplexaufweitung von $0,07 \text{ \AA}$, nur auf einen ν -Effekt von rund 700 cm^{-1} führen (vgl. Tab. 9).

Aus der Vergleichbarkeit der Effekte von *Kontrapolarisation* und *Al—Cr-Austausch* auf die Ternaufspaltung des Zentralions folgt, daß die in Tab. 7 (letzte Spalte) verzeichneten Kontrapolarisationseffekte für die Proben 1 bis 6 *Aufweitungen* der $[\text{MX}_6]$ -Farbkomplexe von $0,05$ bis $0,1 \text{ \AA}$, für die Proben 7 bis 9 hingegen Kontraktionen der $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe der rechten Oxyde gegenüber den linken von $0,03$ bis $0,05 \text{ \AA}$ bewirken. (Ähnliche Aufweitungen der $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe wurden für das Spinellgitter neuerdings auch auf röntgenographischem Wege nachgewiesen²⁶.)

Der Einfluß der Kationen höherer Sphäre, d. h. der Einfluß des „eigentlichen“ Kristallfeldes auf die $[\text{MX}_6]$ -Farbkomplexe *homodesmischer Koordinationsgitter* (Spinell, Silikate zum Teil) ist somit im allgemeinen erheblich, während er bei ausgeprägt heterodesmischen Komplex- und Schichtengittern (Alaun, Kämmererit, Brucit) in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Der bisher vielfach übliche synonyme Gebrauch der Bezeichnungen Ligandenfeld und Kristallfeld erscheint daher nicht zweckmäßig^{17f}.

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse

Auf der Grundlage der neueren Kristallfeldtheorien für die Absorptionsspektren farbiger Komplexionen wurde das alte Problem der Färbung der Kristalle und Minerale durch Fremdionen am Beispiel des Cr^{3+} als Farbgeber erneut bearbeitet. Insbesondere wurden der diadoche Kationenaustausch $\text{Al} \text{—} \text{Ga} \text{—} \text{Mg} \text{—} \text{Cr}$ und der Ligandenaustausch $\text{O} \text{—} \text{OH} \text{—} \text{H}_2\text{O} \text{—} \text{Cl}$ in Kristallarten mit oktaedrischen Farbkomplexen absorptionspektrometrisch untersucht. Ergebnisse:

1. Alle untersuchten Cr-haltigen Kristallarten mit obigen Austausch besitzen, unabhängig von der visuellen Farbe (rot-rotviolett-grün), gleiche *allgemeine Gestalt* der Absorptionskurve im Sichtbaren mit den theoretisch geforderten zwei Maxima mittlerer Intensität, deren spezielle Lagen jedoch, je nach Art der Zentralionen und Liganden der „Farbkomplexe“, und je nach Wirtsgitter, sehr verschieden sein können. Unter Erhaltung dieses allgemeinen Kurvenbaus (Persistenz) ergab sich visuell *Rot* für Maximum I bei $\leq 540 \rightarrow \sim 580 \text{ m}\mu$ und

Maximum II bei $\leq 390 \rightarrow \sim 415 \text{ m}\mu$, aber visuell *Grün* für Maximum I bei $\geq 580 \rightarrow \geq 640 \text{ m}\mu$ und Maximum II bei $\geq 415 \rightarrow \geq 450 \text{ m}\mu$. Farbgeber ist in allen diesen Fällen das Cr^{3+} -Ion in ideal- bis quasioctaedrischer Koordinierung durch O bzw. OH bzw. O und OH bzw. H_2O bzw. Cl. Als Ursache dieser Farbänderungen wurden Änderungen des Komplexfeldes vor allem nach Abstand und Stärke der Komplexpartner, sowie insbesondere *Kontrapolarisationseinflüsse* von seiten der Liganden höherer Ordnung (Kristallfeld) erkannt. Und zwar bewirken Abstandsvergrößerungen im Komplex und Kontrapolarisationseinflüsse von seiten starker Kationen 2. oder höherer Sphäre Verschiebung beider Maxima nach längeren Wellen, die umgekehrten Einflüsse Verschiebung nach kürzeren Wellen.

2. Auf der Basis der „Persistenz“ der Cr^{3+} -Absorptionsspektren wurde es möglich, verschiedenartigste Aufweitungs- und Verengungseffekte an $[\text{MX}_6]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Al, Ga, Mg, Cr}$; $\text{X} = \text{O, OH, H}_2\text{O, Cl}$) in Kristallgittern experimentell durchzuführen und an Hand der zugeordneten λ - bzw. ν -Veränderungen quantitativ zu verfolgen. Es wurden untersucht: a) Aufweitungen durch kontrapolarisierende Kationen in 2. und höherer Sphäre (Kontrapolarisationseffekt und Selbstkontrapolarisationseffekt); b) Aufweitungen durch Einbau größerer isomorpher Zentralionen (Isomorphieeffekt und Konzentrationseffekt); c) Aufweitungen durch Erwärmung bzw. Abkühlung (Thermochromieeffekt); d) Aufweitungseffekte in Lockerstrukturen, insbesondere Strukturen mit Gitterlücken z. B. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Überschußspinelle, metastabile Phasen, Gläser.

Auf vorstehender Basis gelang es erstmalig, die verschiedenartigsten Farbnuancen natürlicher Cr-haltiger Kristallarten (Minerale, Edelsteine) grundsätzlich zu deuten. Hierbei ergab sich z. B., daß Cr^{3+} in Cr-Diopsid und Cr-Smaragdit nur das Al der Sechserkoordinationen: $[\text{AlO}_6]$ bzw. $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ austauscht, nicht aber das Al in Viererkoordination^{11b}. Die Strukturformel für Cr-Diopsid lautet somit $\text{Ca}(\text{Mg, Cr})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$. — Im Fuchsit und Cr-Kaolinit besetzt Cr^{3+} die Al-Positionen der Alumosilikatschicht, in Kämmererit hingegen nur die Sechserposition der brucitartigen Zwischenschicht, nicht hingegen die Al-Positionen der Alumosilikatschicht.

3. Der diadoche Einbau farbgebender $3d$ -Ionen in geeignete Kristallgitter erwies sich als leistungsfähige Methode für Positionsbestimmungen spezieller Kationen in Kristallgittern (vgl. Punkt 2) und für Nachweise kleiner und kleinster Aufweitungs- bzw. Verengungseffekte spezieller Gitterkomplexe.

4. Am Beispiel von Verneuil-Mischkristallen $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde gezeigt, daß das Absorptionsspektrum besonders geeignet erscheint, Entmischungen zu erfassen, und zwar insbesondere in den röntgenographisch noch indifferenten Frühstadien.

5. Die farbbestimmenden Absorptionsmaxima Cr^{3+} -haltiger Kristallarten sind unter definierten Bedingungen durch ihre λ - bzw. ν -Werte zwar eindeutig festgelegt, sie sind nach Wellenlängen und Schwingungszahlen der Maxima aber so vielfältig und stark veränderlich, daß selbst bei Anwesenheit nur *eines* farbgebenden Zentralions eine Identifizierung nur bei quantitativer Kenntnis und Berücksichtigung aller isomorphen Austausche gelingt. Der nahezu vollständige Mißerfolg der bisherigen Versuche zur Ausdeutung von Absorptionskurven natürlicher Kristallarten ist bei deren meist sehr komplexer chemischer Zusammensetzung nach den vorstehenden Ergebnissen durchaus verständlich.

Verfasser möchte seinen Mitarbeitern, Dr. W. SCHILLY für die Al_2O_3 - Cr_2O_3 -Meßreihe, Dr. K. RECKER für Korrekturhilfen und Dr. W. RICHARTZ für Präparationen herzlich danken. Dank sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft gesagt für die Beschaffung des vollautomatischen Spektralphotometers Beckman DK-2.

Least squares and choice of origin in polar space groups¹

By DAVID H. TEMPLETON

Lawrence Radiation Laboratory and Department of Chemistry
University of California, Berkeley, California

(Received August 10, 1959)

Auszug

In einer polaren Raumgruppe sind die Größen der Kovarianz von Paaren von Atomkoordinaten in einer polaren Richtung davon abhängig, wie der Koordinatenanfangspunkt gewählt ist. Mit der Annahme, daß ein Koordinatenunterschied ebenso genau bestimmt ist wie ein anderer, wird gezeigt, daß die Kovarianz einhalb der Streuung ist, wenn der Koordinatenanfangspunkt von einem unter n gleichen Atomen bestimmt ist. Mit Hilfe dieses Ergebnisses wird bewiesen, daß, wenn alle n Atome gemäß der diagonalen Näherung nach der Methode der kleinsten Quadrate verschoben sind, die Verschiebungen um den Faktor $n/(n-1)$ größer sind als die richtigen Werte. Die Streuung einer Koordinatendifferenz ist um denselben Faktor in der diagonalen Näherung überschätzt. Die Kovarianzen sind auch für den Fall abgeleitet, daß der Koordinatenanfangspunkt im Schwerpunkt von n gleichen Atomen ist, und für den Fall ungleicher Atome mit dem Koordinatenanfangspunkt in einem schweren Atom.

Abstract

In a polar space group the magnitudes of the covariances of pairs of coordinates in a polar direction depend upon the way in which the origin is defined. With the assumption that one coordinate difference is as accurate as another, it is shown that the covariance is half the variance if the origin is defined by one of n equal atoms. With this result it is shown that if all n atoms are shifted according to the diagonal approximation in the method of least squares, the shifts are larger than the correct values by the factor $n/(n-1)$. The variance of a coordinate difference is overestimated by this same factor in the diagonal approximation. Covariances are also calculated for the case of the origin at the center of gravity of n equal atoms and for the case of unequal atoms with the origin at a heavy atom.

¹ This work was performed under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.

Introduction

In the refinement of a crystal structure by the method of least squares, the structure is constrained by an assumption of symmetry, for example by the mathematical form of the structure factor. In the 162 non-polar space groups, the form of the structure factor determines the relation of the origin to the symmetry elements in all three dimensions. However, in the 68 space groups of the 10 polar crystallographic point groups (Table 1) the location of the origin with respect to a polar dimension is not implied by the form of the structure factor. In these polar space groups the origin may be defined by one, two or three extra constraints on the co-ordinates according to the number of polar dimensions.

Table 1. *Polar crystallographic point groups*

Point group	Number of space groups	Number of polar dimensions
1, C_1	1	3
m , C_s	4	2
2, C_2	3	1
$mm2$, C_{2v}	22	1
4, C_4	6	1
$4mm$, C_{4v}	12	1
3, C_3	4	1
$3m$, C_{3v}	6	1
6, C_6	6	1
$6mm$, C_{6v}	4	1

Otherwise, the least-squares matrix is singular and no unique solution is determined. In this paper some deductions are made concerning the form of the constrained matrix and concerning the accuracy of the diagonal approximation.

Method of least squares

It is convenient to represent the normal equations of the method of least squares^{2,3} as follows:

$$\mathbf{M} \mathbf{E} = \mathbf{D} \quad \mathbf{E} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{D} . \quad (1)$$

The elements of the column matrix \mathbf{E} are the shifts e_i of the parameters u_i . The elements of the column matrix \mathbf{D} are:

$$d_i = \sum w \frac{\partial |F|}{\partial u_i} (|F_o| - |F_c|) . \quad (2)$$

² E. WHITTAKER and G. ROBINSON, *The calculus of observations*. Blackie and Son, London, 1944.

³ N. ARLEY and K. R. BUCH, *Introduction to the theory of probability and statistics*. John Wiley and Sons, New York, 1950.

The elements of the square matrix \mathbf{M} are:

$$m_{ij} = \sum w \frac{\partial |F|}{\partial u_i} \frac{\partial |F|}{\partial u_j}. \quad (3)$$

The elements of the inverse matrix \mathbf{M}^{-1} are proportional to the variances and covariances of the parameters.

Origin at one of n equal atoms

A simple method of choosing the origin is to assign an arbitrary value, such as zero, to the appropriate coordinates of one of the atoms. This constraint may be applied to the matrix \mathbf{M} simply by deleting the row and column corresponding to a coordinate which is assigned an arbitrary value. Such a coordinate obviously has no variance, nor is there any covariance of it with any other parameter.

This method introduces a strong correlation among the errors of the coordinates of the other atoms in a polar direction. Let us assume that the coordinate difference of one pair of atoms is determined by the data as accurately as that of another pair. This assumption seems to be reasonably realistic for a structure of equal atoms with three-dimensional data and without strong asymmetry of vibration. Let x_i be a coordinate in a polar direction. Then, if x_0 is the coordinate of the origin atom,

$$\sigma^2(x_0 - x_i) = \sigma^2(x_i); \quad (4)$$

$$\sigma^2(x_i - x_j) = \sigma^2(x_i) + \sigma^2(x_j) - 2 \text{cov}(x_i, x_j); \quad (5)$$

$$\text{cov}(x_i, x_j) = \frac{1}{2} \sigma^2(x_i). \quad (6)$$

Therefore, in this case the matrix \mathbf{M}^{-1} has large off-diagonal elements. Consider just that part of the matrix which pertains to the coordinates in the polar direction. This matrix \mathbf{P}^{-1} has $n-1$ rows and columns, if there are n atoms in the asymmetric unit. Except for a numerical factor, it is of the form:

$$(\mathbf{P}^{-1})_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j; \\ \frac{1}{2}, & i \neq j. \end{cases} \quad (7)$$

In the absence of correlation with respect to other parameters, for example due to inclination of axes⁴, the matrix \mathbf{P}^{-1} can be factored out

⁴ D. H. TEMPLETON, Accuracy of bond distances in oblique coordinate systems. *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 771–773.

of \mathbf{M}^{-1} and considered separately. It is easy to show by the rule of matrix multiplication that the inverse of \mathbf{P}^{-1} is of the form:

$$(\mathbf{P})_{ij} = \begin{cases} 2(n-1)/n, & i = j; \\ -2/n, & i \neq j, \end{cases} \quad (8)$$

where n again is the number of atoms. It is noticed that the off-diagonal elements of \mathbf{P} become small compared to the diagonal elements as the number of atoms becomes large. However, they diminish too slowly to be neglected in the inversion.

With these matrices, it is possible to investigate the accuracy of the "diagonal approximation", in which off-diagonal elements are neglected. A coordinate shift from the full matrix is, with K a constant:

$$e_i = K \left(d_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} d_j \right) - \frac{K}{2} \left(d_i + \sum_1^{n-1} d_j \right). \quad (9)$$

The same coordinate shift in the diagonal approximation is:

$$\varepsilon_i = \frac{Kn}{2(n-1)} d_i. \quad (10)$$

If the origin atom also is shifted in the diagonal approximation, its shift is:

$$\varepsilon_0 = \frac{Kn}{2(n-1)} d_0 = -\frac{Kn}{2(n-1)} \sum_1^{n-1} d_j, \quad (11)$$

since:

$$\sum_0^{n-1} d_j = 0. \quad (12)$$

Eliminating d_i and $\sum d_j$ from (9), (10) and (11) yields:

$$e_i = \frac{n-1}{n} (\varepsilon_i - \varepsilon_0). \quad (13)$$

This result means that in the diagonal approximation, if the shifts are multiplied by the factor $(n-1)/n$ and if *the origin atom is also shifted*, the result is the same as if the full matrix had been used. If

the origin atom is not shifted, the convergence may be very slow in the diagonal approximation.

This effect of polar symmetry in the structure of sulfamide⁵, in space group *Fdd2*, contributed to TRUEBLOOD's choice of a partial-shift factor of one-half⁶. It may have influenced other workers similarly. On the other hand, failure of the above assumptions and the approximation of neglecting higher derivatives in deriving the normal equations allow other sources of error in shifts. The experience of LIPSCOMB's group⁷ seems to demand partial shifts even in centric space groups.

A similar analysis of the variances is straightforward. In the diagonal approximation, with the origin atom considered also to be variable and with all covariances taken as zero, the variance of $(x_i - x_j)$ is calculated to be larger than the correct amount by the factor $n/(n-1)$. The standard deviation, of course, is wrong by the square root of this factor.

Origin at the center of gravity of n equal atoms

A more symmetrical way of defining the origin for a structure of equal atoms is to assign an arbitrary coordinate to the center of gravity of the n atoms. This is perhaps most conveniently done by the

Table 2. *Variances and covariances for n equal atoms*

Constraint	$\sigma^2(x_i)$	$\text{cov}(x_i x_j)$	$\sigma^2(x_i - x_j)$
$x_0 = 0$	σ^2	$\frac{1}{2} \sigma^2$	σ^2
$\sum_{i=0}^{n-1} x_i = 0$	$\frac{n-1}{2n} \sigma^2$	$-\frac{1}{2n} \sigma^2$	σ^2
diagonal approximation, no constraint	$\frac{n}{2(n-1)} \sigma^2$	0	$\frac{n}{n-1} \sigma^2$

⁵ K. N. TRUEBLOOD and S. W. MAYER, The crystal structure of sulfamide. *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 628–634.

⁶ K. N. TRUEBLOOD, private communication (1959).

⁷ M. G. ROSSMANN, R. A. JACOBSON, F. L. HIRSHFELD and W. N. LIPSCOMB, An account of some computing experiences. *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 530–535.

method of Lagrangian multipliers or "adjustment by correlates"³; then the auxiliary condition is that the sum of the appropriate coordinates be a specified constant. Analysis reveals, with the same assumptions as before, that the variance of a coordinate is $(n-1)/2n$ as much as when the origin is placed at one atom. In this case the correlation of two coordinates is negative, with correlation coefficient $-1/(n-1)$. These values, naturally, lead to the same result as before for the variance of $(x_i - x_j)$. These results concerning the variances and covariances are summarized in Table 2.

In the above discussion, it is assumed that no other sources of correlation are present. In general, in point groups 1 and m , the polar axes will be oblique to each other, and complications will arise from the additional correlation caused by that circumstance. If the polar axes are nearly orthogonal, then the above results may be applied without serious error to each group of coordinates for a polar direction (that is, the x coordinates separately from the y and z coordinates).

The situation is complicated for polar rhombohedral crystals if the rhombohedral unit cell is chosen, because there is correlation among the errors of all pairs of variable coordinates. I have not analyzed this problem since it can be evaded by use of a hexagonal coordinate system.

Unequal atoms

If the structure contains both heavy and light atoms, then the heavy atoms in general are more accurately located by the data. The above discussion is expected to apply reasonably well to the heavy atoms, disregarding the light atoms, if the difference in scattering power is substantial. To investigate the light atoms, assume that one heavy-light coordinate difference is as accurate as another. If the origin is specified by a coordinate x_0 of a heavy atom and if x_h and x_l represent coordinates of heavy and light atoms respectively, then one can calculate as before:

$$\sigma^2(x_l - x_0) = \sigma^2(x_l); \quad (14)$$

$$\sigma^2(x_l - x_h) = \sigma^2(x_l) + \sigma^2(x_h) - 2 \operatorname{cov}(x_l x_h); \quad (15)$$

$$\operatorname{cov}(x_l x_h) = \frac{1}{2} \sigma^2(x_h). \quad (16)$$

This covariance corresponds to a correlation coefficient of

$$r(x_l x_h) = \frac{1}{2} \frac{\sigma(x_h)}{\sigma(x_l)}. \quad (17)$$

I have not found a theoretical prediction for the correlation between errors of coordinates of two light atoms under these circumstances, but one is tempted to guess that it will be of the order of the square of the above ratio of standard deviations. It is not an important question, since the "noise" of the matrix from other effects is likely to obscure these small terms.

A test of equation (17) with experimental data is provided by HARDGROVE's study in this laboratory of the structure of *cis*-1,2-dibromobenzocyclobutene⁸. The asymmetric unit in space group *Pna*2₁ contains two bromine atoms, eight carbon atoms, and six hydrogen atoms. With one bromine atom determining the origin, the correlation of errors of the other bromine *z* coordinate and carbon *z* coordinates was found to range from 0.05 to 0.22, with an average value of 0.13. The value predicted by equation (17) is 0.10.

⁸ G. L. HARDGROVE, The crystal structures of several *cis*-1,2-dihalobenzo-cyclobutenes. Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley (1959).

Die vorläufige Kristallstrukturbestimmung der Phosphornitrilfluoride

Von H. JAGODZINSKI und I. OPPERMANN

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. September 1959)

Abstract

$(\text{PNF}_2)_3$ belongs to the rhombic space group $Pn2_1a(C_{2v}^9)$, with $a = 6.9_5 \text{ \AA}$, $b = 12.2_0 \text{ \AA}$, $c = 8.7_0 \text{ \AA}$. The sites of the atoms were approximately determined by a Fourier-projection on (100) and by introducing the known P—N, P—F and F—F distances.

$(\text{PNF}_2)_4$ has the symmetry $P2_1/c(C_{2h}^5)$, with $a = 5.1_5 \text{ \AA}$, $b = 14.0 \text{ \AA}$, $c = 7.5_3 \text{ \AA}$, $\beta = 111.1^\circ$. Its structure was determined by two Fourier-projections on (100) and (101). The molecule has the chair conformation.

As the measurement of intensities was uncertain, both structure determinations have to be amended.

Auszug

$(\text{PNF}_2)_3$ gehört zur rhombischen Raumgruppe $Pn2_1a(C_{2v}^9)$, mit den Gitterkonstanten $a = 6,9_5 \text{ \AA}$, $b = 12,2_0 \text{ \AA}$, $c = 8,7_0 \text{ \AA}$. Die Atomlagen wurden annähernd aus der Fourier-Projektion auf (100) und aus den bekannten P—N-, P—F- und F—F-Abständen bestimmt.

$(\text{PNF}_2)_4$ hat die Raumgruppensymmetrie $P2_1/c(C_{2h}^5)$, mit $a = 5,1_5 \text{ \AA}$, $b = 14,0 \text{ \AA}$, $c = 7,5_3 \text{ \AA}$, $\beta = 111,1^\circ$. Die Struktur wurde mit Hilfe der beiden Fourier-Projektionen auf (100) und (101) bestimmt. Das Molekül besitzt die Sesselform.

Da die Intensitätsmessung unsicher war, sind beide Strukturbestimmungen noch zu verbessern.

I. Einleitung

In einer vorangegangenen Mitteilung¹ wurden die Gitterkonstanten und die Raumgruppen des trimeren und tetrameren Phosphornitrilfluorids bereits mitgeteilt. Für die vorliegende Strukturuntersuchung wurden uns Einkristalle von Herrn Prof. SEEL, Stuttgart, zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

¹ H. JAGODZINSKI, J. LANGER, I. OPPERMANN und F. SEEL, Über Phosphornitrilfluoride II. Z. anorg. Chem., im Druck.

Da uns noch keine Röntgenkamera für tiefe Temperaturen zur Verfügung stand, gestaltete sich die Strukturuntersuchung außerordentlich schwierig. Die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen liegen nämlich nahe bei der Zimmertemperatur; da auch der Dampfdruck² bei Zimmertemperatur sehr hoch bleibt, verdampft ein Kristall der Dimension einiger Millimeter während der Belichtung mit Röntgenstrahlen vollständig. Aus diesem Grunde wurden die Kristalle in dünne Perlonbeutel annähernd dicht eingeschlossen. Trotzdem war eine ständige Umkristallisation von bestrahlten zu unbestrahlten Kristallteilen unvermeidlich. Aus diesem Grunde war auch die für große Kristalle (kleine Kristalle konnten wegen der raschen Umkristallisation im Perlonbeutel nicht gewählt werden) unbedingt notwendige Absorptionskorrektur nicht durchzuführen. Die von uns experimentell ermittelten Intensitäten sind deshalb nicht sehr genau. Der mittlere Meßfehler müßte sicherlich mehr als 50% betragen (halbe Intensitätsstufe). Auf Grund einfacher Folgerungen kann schon aus diesem Grunde der *R*-Faktor nur schlechter als etwa 0,25 sein. Unsere Strukturbestimmung trägt daher nur vorläufigen Charakter; das gilt in erster Linie für die Lagen der F- und N-Atome.

Für die Angabe der *R*-Faktoren muß noch folgendes beachtet werden. Es ist unsicher, wie bei den Phosphornitrilfluoriden die Valenzelektronenverteilung aussieht. Das nach der Paulingschen Elektronegativitätsskala sehr stark elektronegative F wird zweifellos einen stärkeren heteropolaren Bindungsanteil als die Halogene der übrigen Phosphornitrilhalogenide induzieren. Trotzdem dürfte die Strukturberechnung mit den Atomfaktoren von P^{5-} , N^{3-} und F^{-} nicht korrekt sein. Andererseits ist auch die Auffassung als rein homöopolare Verbindung nicht richtig. Aus diesem Grunde haben wir die Berechnung mit den Atomformfaktoren der freien Atome durchgeführt. Natürlich ergeben sich daraus weitere Fehler, besonders für die Reflexe kleiner Beugungswinkel.

II. Trimeres Phosphornitrilfluorid

Die Gitterkonstanten und die Raumgruppen wurden bereits mitgeteilt¹:

$$a = 6,95 \text{ \AA}, b = 12,2 \text{ \AA}, c = 8,70 \text{ \AA}, a:b:c = 0,57:1:0,71, \\ \text{Raumgruppe: } Pnma (D_{2h}^{16}) \text{ oder } Pn2_1a (C_{2v}^9).$$

Es befinden sich vier Moleküle $(PNF_2)_3$ in der Zelle.

² F. SEEL und J. LANGER, Über Phosphornitrilfluoride I. Z. anorg. Chem. **205** (1958) 316–326.

Damit gehört das Fluorid der gleichen Raumgruppe an wie die übrigen trimeren Phosphornitrilhalogenide. Es wurde jedoch bereits darauf hingewiesen¹, daß die Verschiedenheit der Gitterkonstanten dafür spricht, daß die gegenseitige Anordnung der Moleküle verschieden sein muß.

Trotz der unzuverlässigen Intensitätsdaten haben wir die Strukturanalyse mit Hilfe einer einzigen Projektion auf (100) näherungsweise

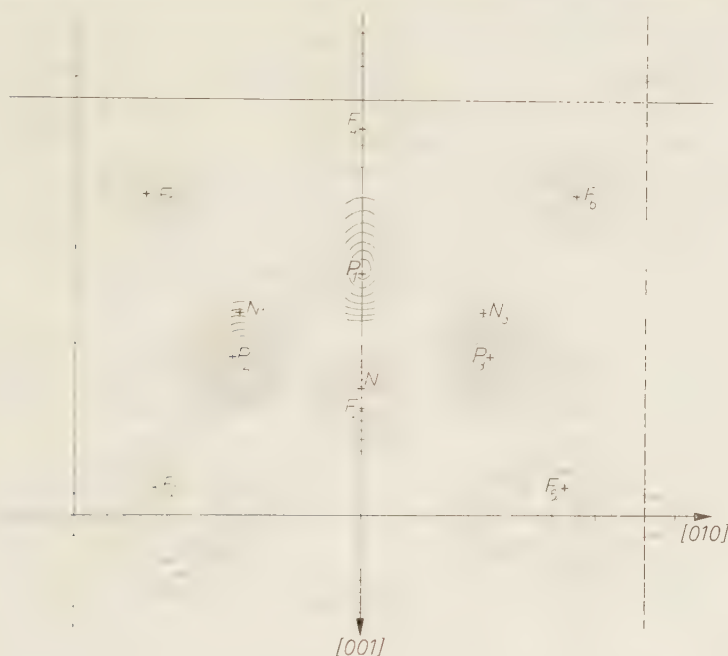


Abb. 1. Fourier-Projektion auf (100) des $(\text{PNF}_2)_3$

ausgeführt. Diese Projektion hat ein Symmetriezentrum für die Raumgruppe $Pnma$, aber nicht für die Raumgruppe $Pn2_1a$. Am auffälligsten wird der Symmetrieunterschied der beiden Raumgruppen dadurch, daß die Molekülsymmetrie, die für $Pnma$ noch m ist, auf 1 erniedrigt wird. Wir haben daher die Patterson-Projektion auf (100) zunächst für die Lagen der relativ „schweren“ P-Atome ausgewertet, die nicht unbedingt gegen die Existenz eines Symmetriezentrums sprachen. Mit den Koordinaten der P-Atome wurde eine erste vorläufige Fourier-Analyse durchgeführt. Diese zeigte auch schon die möglichen Lagen der F- und N-Atome an. Nach mehreren Verfeinerungen und Kontrollen anderer Lagemöglichkeiten erhielten wir die in

Abb. 1 wiedergegebene Fourier-Projektion, die ein mit der Molekülvorstellung verträgliches Strukturbild liefert. Eine Verfeinerung der Atomkoordinaten ergab keinen besseren R -Faktor als 0,47 (unter Einschluß der nicht beobachteten Reflexe); merkwürdigerweise lieferte auch die Einführung eines allgemein isotropen Temperaturfaktors keine Verbesserung. Daß diese Diskrepanz jedoch in erster Linie auf die durch die Absorption hervorgerufenen Fehler zurückzuführen ist, bewies das folgende Rechenexperiment.

Auf den Aufnahmen konnte man allein aus der Beurteilung des diffusen Untergrundes die durch die Absorption am wenigsten beeinflussten Bereiche erkennen. Diese Gebiete der reziproken Netzebene wurden für die R -Faktoren-Berechnung ausgewählt und die Koordinaten verfeinert. Es handelt sich dabei um eine Auswahl von 37 Reflexen. Auf diese Weise wurde ein R -Faktor von 0,32 erreicht (wieder unter Einschluß der nicht beobachteten Reflexe). Tab. 1 gibt in den Spalten 1 bis 3 die berechneten und gemessenen Amplituden an.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden des $(\text{PNF}_2)_3$

Indizes	beobachtete Struktur- amplitude F_o	berechnete Strukturamplituden F_c		Indizes	beobachtete Struktur- amplitude F_o	berechnete Strukturamplituden F_c	
		in $Pnma$ $R = 0,32$	in $Pn2_1a$ $R = 0,26$			in $Pnma$ $R = 0,32$	in $Pn2_1a$ $R = 0,26$
0 2 0	18,2	18,6	16,9	0 0 4	3,7	3,9	2,5
0 4 0	10,0	2,7	7,3	0 2 4	7,7	6,0	2,2
0 6 0	26,2	29,7	26,2	0 4 4	11,1	7,9	4,6
0 8 0	23,8	21,8	17,1	0 6 4	22,4	3,6	17,3
0 10 0	28,0	35,4	25,3	0 8 4	12,8	8,6	7,1
0 1 1	12,9	7,8	6,9	0 1 5	9,7	4,6	5,1
0 3 1	25,2	11,3	15,9	0 3 5	52,8	50,5	50,8
0 5 1	10,0	7,5	12,0	0 5 5	12,8	17,5	15,6
0 7 1	8,8	3,1	10,3	0 7 5	11,4	7,8	7,8
0 9 1	—	0,4	7,7	0 0 6	15,7	7,6	15,7
0 0 2	19,7	20,7	16,5	0 2 6	6,5	2,3	7,8
0 2 2	19,1	18,8	18,9	0 4 6	6,3	3,8	1,5
0 4 2	19,1	14,7	16,5	0 6 6	3,0	1,1	6,2
0 6 2	6,0	11,7	9,9	0 1 7	9,7	3,9	10,8
0 8 2	20,7	25,7	25,8	0 3 7	6,8	20,5	14,6
0 10 2	12,3	12,2	7,7	0 5 7	10,4	13,9	12,6
0 1 3	12,3	15,3	14,9				
0 3 3	10,2	11,8	9,1				
0 5 3	25,0	21,3	29,0				
0 7 3	—	11,2	9,0				
0 9 3	16,7	20,4	13,8				

Zur Kontrolle haben wir die Raumgruppe $Pnma$ verlassen und die R -Faktoren-Verfeinerung für ein ähnliches, aber asymmetrisches Molekül der Raumgruppe $Pn2_1a$ durchgeführt. Hier ergab sich eindeutig, daß eine Verbesserung des Resultates zu erzielen war, denn der R -Faktor konnte auf den akzeptablen Wert von 0,26 reduziert

werden (vgl. Spalte 4 in Tab. 1). Tab. 2 gibt die Koordinatenwerte y , z an, die für die Berechnung der Strukturamplituden der beiden Raumgruppen verwendet wurden. Damit dürfte wahrscheinlich sein, daß ein endgültiger Strukturvorschlag in der niedriger symmetrischen Raumgruppe $Pn2_1a$ ausgearbeitet werden muß.

Tabelle 2. y , z -Koordinaten des $(PNF_2)_3$

Die Wahl des Ursprungs für die x -Koordinaten ist willkürlich auf N_2 gelegt

1. Atome	2. Koordinatenwerte				3. Ungefähre x -Koordinaten	
	$Pnma$		$Pn2_1a$		$Pnma$	$Pn2_1a$
	y	z	y	z		
P_1	0,25	—0,04	0,27	—0,06	0,44	0,45
P_2	0,13	0,06	0,15	0,06	0,11	0,19
P_3	0,37	0,06	0,38	0,08	0,11	0,04
N_1	0,14	0,01	0,14	0,02	0,33	0,40
N_2	0,25	0,10	0,24	0,10	0	0,0
N_3	0,36	0,01	0,37	0,02	0,33	0,35
F_1	0,06	—0,13	0,07	—0,12	0,11	0,11
F_2	0,07	0,21	0,07	0,21	0	0,07
F_3	0,25	0,12	0,32	0,12	0,58	0,64
F_4	0,25	—0,22	0,28	—0,21	0,54	0,60
F_5	0,43	0,21	0,45	0,23	0	0,18
F_6	0,44	—0,13	0,43	—0,14	0,11	0,07

Abb. 2a und 2b zeigen die Atomlagen, die den Berechnungen zugrunde lagen. Ob das Molekül eben ist oder nicht, kann auf Grund einer einzigen Projektionsberechnung nicht ausgesagt werden; man kann aber auf Grund der ungefähr bekannten Abstände $P-N$ und $P-F$ die Werte der dritten Koordinate (x) bestimmen und erhält dann ein fast ebenes Molekül in der Raumgruppe $Pnma$, und ein nicht ebenes Molekül in der Raumgruppe $Pn2_1a$; jedoch dürfte diese Aussage nicht allzu zuverlässig sein, weil die in unserer Projektion fast mit P oder F zusammenfallenden N -Atome nicht sehr genau bestimmt werden können. Die ungefähren, relativen x -Werte sind in der Spalte 3 der Tab. 2 angegeben. Die zweite, mit Sicherheit zentrosymmetrische Projektion auf (010) konnte von uns leider nicht mehr durchgeführt werden, da uns weiteres Kristallmaterial fehlte und vorerst auch nicht beschafft werden konnte.

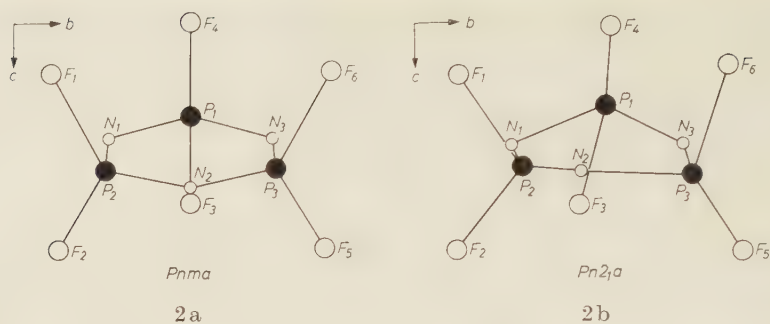


Abb. 2. Atomlagen des $(\text{PNF}_2)_3$, projiziert auf (100): a für die Raumgruppe $Pnma$, b für die Raumgruppe $Pn2_1a$



Abb. 3. Fourier-Projektion auf (001) des $(\text{PNF}_2)_4$

III. Tetrameres Phosphornitrilfluorid

Gitterkonstanten und Raumgruppen wurden bereits angegeben¹, sie sind:

$$a = 5,15 \text{ \AA}; b = 14,0 \text{ \AA}; c = 7,53 \text{ \AA}, \beta = 111,1^\circ;$$

Raumgruppe ist $P2_1/c$ (C_{2h}^5).

Es befinden sich zwei Moleküle $(\text{PNF}_2)_4$ im Elementarbereich. Die geforderte Molekülsymmetrie ist $\bar{1}$ (C_i). Die Struktur des tetrameren Chlorids wurde von KETELAAR und DE VRIES³ bestimmt; danach besitzt $(\text{PNCl}_2)_4$ die Wannenform mit der Symmetrie $\bar{4}$ (S_4). Es wurde schon darauf hingewiesen¹, daß $(\text{PNF}_2)_4$ demgegenüber eine sesselartige Anordnung besitzen muß.

Die Strukturbestimmung wurde mit Hilfe von zwei Fourier-Projektionen durchgeführt. Wir gingen wiederum von den Patterson-Projektionen aus, aus denen in beiden Fällen die Lagen des Phosphors relativ einfach zu finden waren. Mit diesen Parametern wurde eine erste Fourier-Analyse berechnet; anschließend wurden die so gewonnenen Koordinatenwerte der Atome verfeinert. Allerdings erübrigt sich in diesem Fall die Untersuchung der azentrischen Raumgruppen.

Abb. 3 zeigt die endgültige Fourier-Projektion längs $[100]$ auf die aus $[010]$ und $[001]$ gebildete Ebene. Der aus den Koordinaten gewonnene R -Faktor beträgt nach Einführung eines schwachen allgemeinen (isotropen) Temperaturfaktors nach der Verfeinerung 0,43 (Tab. 3). Er ist also so hoch, daß man die Strukturbestimmung anzweifeln könnte. Jedoch sieht man der Projektion an, daß die Einführung individueller, anisotroper Temperaturfaktoren für die Gruppe P_1, N_1, F_1, F_2 weiterführen würde, weil besonders diese Atome eine anisotrope Verbreiterung ihrer Elektronenverteilung aufweisen (vgl. Abb. 3). Wegen der relativ starken, absorptionsbedingten Fehler haben wir jedoch diese Korrektur nicht durchgeführt, da sie nur eine Verbesserung des R -Faktors mit sich bringt, aber kaum die Beweiskraft des Strukturvorschlags verstärkt. Ob das zusätzliche Maximum zwischen F_3 und F_4 reell ist, kann nicht entschieden werden.

Aus diesem Grunde haben wir die zweite Fourier-Projektion längs $[101]$ auf die aus $[10\bar{1}]$ und $[010]$ gebildete Ebene (101) ausgeführt. (Der Winkel zwischen $[10\bar{1}]$ und $[101]$ beträgt etwa 112° .) In diesem Fall liegen die P-Atome paarweise fast übereinander, so daß die Projektion nach der Methode des schweren Atoms behandelt werden konnte.

³ J. A. A. KETELAAR and T. A. DE VRIES, The crystal structure of tetraphosphornitrile chloride $P_4N_4Cl_8$. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 1081.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden ($0kl$) des $(\text{PNF}_2)_4$

Indizes	F_o	F_c $R = 0,43$	Indizes	F_o	F_c $R = 0,43$	Indizes	F_o	F_c $R = 0,43$	Indizes	F_o	F_c $R = 0,43$
0 2 0	6,0	5,5	0 0 2	17,2	- 20,4	0 10 3	8,7	4,4	0 1 5	9,2	11,4
0 4 0	20,2	- 19,0	0 1 2	4,4	2,7	0 11 3	6,9	- 4,6	0 2 5	-	- 2,6
0 6 0	12,9	- 13,5	0 2 2	7,6	3,8	0 12 3	6,3	- 3,2	0 3 5	5,4	- 6,6
0 8 0	5,6	4,0	0 3 2	5,7	- 1,2	0 13 3	1,7	0,2	0 4 5	-	7, -
0 10 0	9,2	10,3	0 4 2	4,8	- 7,6	0 14 3	1,2	- 0,9	0 5 5	8,0	- 9,5
0 12 0	1,8	- 1,8	0 5 2	6,7	- 0,8	0 15 3	-	- 0,2	0 6 5	3,6	1,7
0 14 0	1,7	2,3	0 6 2	5,2	0,8	0 16 3	0,8	- 0,7	0 7 5	4,4	- 2,6
0 16 0	1,5	2,0	0 7 2	1,4	- 1,2				0 8 5	-	1,7
			0 8 2	4,2	2,1	0 0 4	3,9	- 3,2	0 9 5	4,8	2,5
0 1 1	7,3	6,4	0 9 2	5,6	- 0,6	0 1 4	2,8	- 3,7	0 10 5	2,2	- 6,1
0 2 1	2,1	5,7	0 10 2	4,8	- 5,4	0 2 4	4,8	- 5,7	0 11 5	2,1	1,3
0 3 1	-	- 3,9	0 11 2	6,2	5,3	0 3 4	4,2	4,2	0 12 5	-	- 0,9
0 4 1	9,2	- 10,4	0 12 2	2,6	-	0 4 4	4,3	11,3	0 13 5	-	- 0,6
0 5 1	6,1	- 2,5	0 13 2	1,8	0,9	0 5 4	7,6	8,1	0 14 5	2,4	2,6
0 6 1	2,8	- 9,5	0 14 2	-	- 1,2	0 6 4	3,9	5,8			
0 7 1	6,3	- 0,7	0 15 2	3,7	- 3,6	0 7 4	4,2	4,7	0 0 6	6,2	4,4
0 8 1	3,4	8,0	0 16 2	-	0,5	0 8 4	4,2	- 0,5	0 1 6	-	2,0
0 9 1	5,2	3,7				0 9 4	7,2	- 5,1	0 2 6	-	2,7
0 10 1	13,3	9,7	0 1 3	7,7	- 10,5	0 10 4	3,2	0,7	0 3 6	0,9	- 1,8
0 11 1	3,5	1,4	0 2 3	0,9	- 1,1	0 11 4	8,9	- 7,5	0 4 6	7,3	- 8,0
0 12 1	10,2	7,5	0 3 3	4,9	2,8	0 12 4	-	- 1,4	0 5 6	3,7	- 1,8
0 13 1	3,2	- 2,4	0 4 3	5,2	- 4,9	0 13 4	-	1,3	0 6 6	2,6	- 4,3
0 14 1	5,1	- 6,3	0 5 3	6,7	5,1	0 14 4	-	-	0 7 6	2,6	1,3
0 15 1	-	- 0,4	0 6 3	0,9	- 3,4	0 15 4	2,8	4,8	0 8 6	2,5	1,2
0 16 1	4,0	- 4,0	0 7 3	8,7	7,1				0 9 6	2,0	0,5
			0 8 3	0,9	- 0,9				1 10 6	2,6	1,7
			0 9 3	6,9	- 2,3				0 11 6	1,1	1,1
									1 12 6	1,4	- 0,2

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden (hkh) des $(\text{PNF}_2)_4$

Indizes	F_o	F_c $R = 0,33$	Indizes	F_o	F_c $R = 0,33$	Indizes	F_o	F_c $R = 0,33$	Indizes	F_o	F_c $R = 0,33$
0 2 0	4,8	7,3	1 7 $\bar{1}$	-	- 1,3	2 5 $\bar{2}$	3,6	- 3,2	3 7 $\bar{3}$	3,4	- 2,9
0 4 0	21,1	- 20,4	1 8 $\bar{1}$	7,9	- 8,0	2 6 $\bar{2}$	2,7	3,3	3 8 $\bar{3}$	3,4	- 2,2
0 6 0	15,0	- 18,0	1 9 $\bar{1}$	5,2	6,9	2 7 $\bar{2}$	7,1	- 5,7	3 9 $\bar{3}$	1,8	- 1,9
0 8 0	5,3	1,6	1 10 $\bar{1}$	1,6	- 3,6	2 8 $\bar{2}$	1,6	2,9	3 10 $\bar{3}$	2,0	0,8
0 10 0	10,8	15,0	1 11 $\bar{1}$	1,2	1,7	2 9 $\bar{2}$	4,7	- 1,4	3 11 $\bar{3}$	2,0	- 2,3
0 12 0	1,8	- 1,0	1 12 $\bar{1}$	1,2	2,3	2 10 $\bar{2}$	-	- 3,4			
0 14 0	2,3	- 2,2	1 13 $\bar{1}$	2,5	- 2,3	2 11 $\bar{2}$	2,1	- 0,4	4 0 $\bar{4}$	7,8	- 7,0
0 16 0	1,9	- 1,9	1 14 $\bar{1}$	-	0,7	2 12 $\bar{2}$	2,5	- 0,9	1 1 $\bar{4}$	-	-
			1 15 $\bar{1}$	2,2	- 2,0				1 2 $\bar{4}$	3,4	- 2,6
1 1 $\bar{1}$	14,3	12,9				3 1 $\bar{3}$	2,8	- 3,5	4 3 $\bar{4}$	-	-
1 2 $\bar{1}$	15,4	17,9	2 0 $\bar{2}$	12,1	- 10,4	3 2 $\bar{3}$	7,0	4,5	4 4 $\bar{4}$	4,3	3,3
1 3 $\bar{1}$	6,0	- 3,6	2 1 $\bar{2}$	1,0	- 3,0	3 3 $\bar{3}$	-	1,9	4 5 $\bar{4}$	-	- 2,2
1 4 $\bar{1}$	9,4	5,9	2 2 $\bar{2}$	2,6	- 2,7	3 4 $\bar{3}$	6,1	5,8	4 6 $\bar{4}$	4,3	3,4
1 5 $\bar{1}$	2,6	- 2,6	2 3 $\bar{2}$	8,0	4,3	3 5 $\bar{3}$	5,4	3,4			
1 6 $\bar{1}$	6,7	- 4,3	2 4 $\bar{2}$	1,8	2,5	3 6 $\bar{3}$	3,9	- 7,5			

Bei der Auswertung der Reflexintensitäten fiel auf, daß der allgemeine Intensitätsabfall mit steigendem Beugungswinkel für die Reflexe (hkh) wesentlich stärker war als für die Reflexe ($0kl$), die für die Projektion der Abb. 3 benötigt wurden. Auch das spricht sehr für starke, anisotrope thermische Schwingungen des Moleküls. Unter diesen Umständen erscheint es auch nicht verwunderlich, daß nach der Einführung eines allgemeinen isotropen Temperaturfaktors ein R -Faktor von 0,33 erreicht wurde (vgl. Tab. 4). Das Fourier-Bild ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Tab. 5 gibt die nach den Verfeinerungen erhaltenen Koordinationswerte x, y, z des Moleküls an, wobei die zentrosymmetrischen Teile des Moleküls ausgelassen wurden. Die Sesselform des Moleküls ist am besten aus der in Abb. 4 wiedergegebenen Projektion zu sehen. Die errechneten Abstände zeigen noch Schwankungen, die sicherlich auf Fehler der schlecht zu bestimmenden N und auch F zurückzuführen sind.

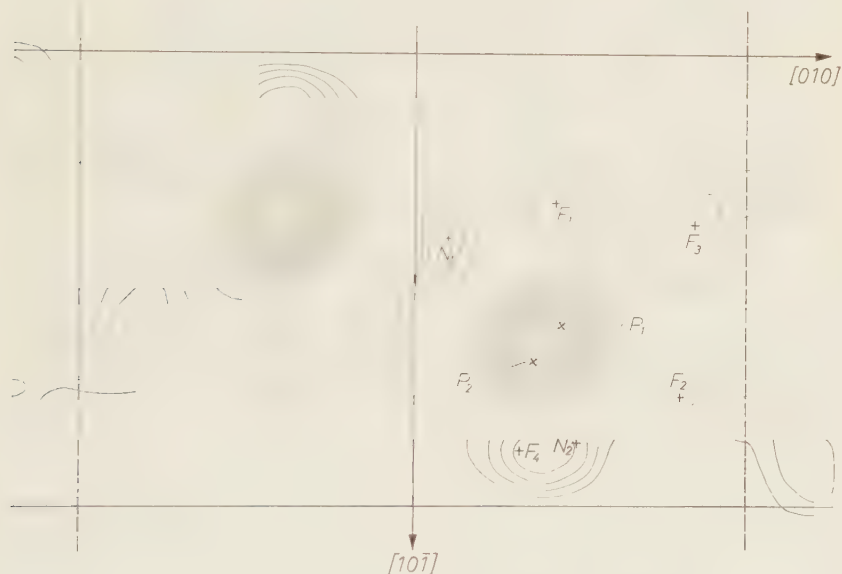


Abb. 4. Fourier-Projektion auf (101) des $(\text{PNF}_2)_4$

Folgende Abstände wurden bestimmt:

P—N zwischen 1,6 und 1,7 Å
 P—F zwischen 1,7 und 1,8 Å
 F—F zwischen 2,4 und 2,8 Å.

Diese P—N-Abstände passen gut zu den von KETELAAR und DE VRIES³ mitgeteilten Abständen von 1,67, die P—F-Abstände entsprechen dem Erwartungswert einer Mischbindung zwischen homöopolar und

Tabelle 5. Koordinatenwerte des $(\text{PNF}_2)_4$

Atome	Koordinatenwerte		
	x	y	z
P_1	0,26	0,11	0,17
P_2	0,02	0,09	−0,17
N_1	0,14	0,02	0,24
N_2	0,35	0,12	−0,01
F_1	0,20	0,12	0,39
F_2	0,47	0,20	0,21
F_3	−0,37	0,21	−0,25
F_4	−0,04	0,08	−0,41

heteropolar, während die F—F-Abstände ziemlich genau dem Ionenradius von F^- entsprechen. Der mittlere Winkel F—P—F wurde zu 96° bestimmt. Dagegen zeigen die Winkel P—N—P und N—P—N beträchtliche Schwankungen, die vermutlich auf die ungenaue Bestimmung der N-Lagen zurückzuführen sind.

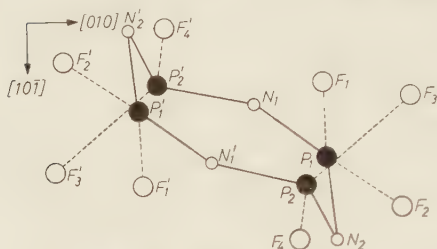


Abb. 5. Atomlagen des $(PNF_2)_4$, projiziert auf (101)

Die Frage, warum das Tetraphosphornitrilfluorid eine im Vergleich zum Chlorid abweichende Molekülform besitzt, ist relativ rasch beantwortet. Bei der Sesselform gibt es zwei sehr nahe, zu verschiedenen P gehörige F-Atome mit einem etwa $2,9 \text{ \AA}$ betragenden Abstand (vgl. F_1F_4' in Abb. 5). Für das wesentlich größere Chlor ist dieser Abstand

als van der Waalsscher Abstand ausgeschlossen. Es ist daher plausibel, daß die eigentlich stabile Sesselform beim Chlorid aus sterischen Gründen nicht verwirklicht werden kann.

A new powerful method for calculating one-dimensional Madelung constants¹

By ERWIN PARTHÉ

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

With 3 figures

(Received March 16, 1959)

Auszug

Die Madelung-Konstante einer komplizierten Kristallstruktur wird durch Summation der Madelung-Konstanten von Grundstrukturen berechnet. Diese Grundstrukturen bestehen aus zwei primitiven, gegeneinander verschobenen Gittern, welche die gleiche Elementarzelle der gesamten Struktur aufweisen, jedoch von Ionen entgegengesetzter Ladung besetzt sind. Die Madelung-Konstante einer Grundstruktur mit den Ionenladungen $+1$ und -1 ist nur eine Funktion der Verschiebungskomponenten; sie wird als Madelung-Funktion $M(x)$ oder $M(x, y)$ oder $M(x, y, z)$ bezeichnet, je nachdem, ob eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Struktur vorliegt. Die eindimensionale Madelung-Funktion kann durch eine $\Psi(x)$ -Funktion ausgedrückt werden. Weil sich deren Werte mathematischen Tabellen entnehmen lassen, kann die Madelung-Konstante einer eindimensionalen Struktur schnell und mit großer Genauigkeit berechnet werden.

Abstract

The Madelung constant of any complicated structure can be calculated by summing up the Madelung constants of base structures. Each of these base structures has the same unit cell as the original structure but only two ions per unit cell. Thus the base structure consists of two simple lattice arrays occupied with ions of opposite charge. The Madelung constant of the base structure depends only on the amount these two lattice arrays are displaced from each other, and the charge of the ions. Thus the Madelung constant of a base structure with ions of charge $+1$ or -1 is a function of the translation parameter only and is denoted as Madelung function $M(x)$ or $M(x, y)$ or $M(x, y, z)$ depending if we deal with one-, two- or three-dimensional structures.

¹ This is the first of a series of papers on Madelung constants.

The one-dimensional Madelung function $M(x)$ can be expressed by a well-known mathematical function, which is reported in the literature as $\Psi(x)$ function. As the values of the $\Psi(x)$ function are easily accessible from mathematical tables, the Madelung constant of any one-dimensional structure can be calculated to a high degree of accuracy in very short time and without any big effort.

Introduction

From the point of view of a theoretical structure chemist it is of interest to calculate the "lattice energy", or more correctly, the structure energy of different structures. In the case of valence compounds with heteropolar bonding the first calculation of this type was made in 1919 by M. BORN. The value of the structure energy of an ionic compound can be combined with other energy values in a Born-Haber cycle to give the heat of formation of the compound. If we disregard the influence of the entropy, the heat of formation of a compound is a direct measure of its stability. Given a certain element combination it is now possible to compare the stability of different proposed structures. Answers to questions why certain structures are favoured before other ones are of utmost importance to theoretical crystal chemistry.

The structure energy of heteropolar compounds

The structure energy of heteropolar compounds consists of two parts. One is the Coulomb term P_{AB} which takes care of the electrostatical correlation of the ions in the structure. The second part is BORN's repulsion term which takes care of the mechanical properties of the ions. A formula for the total structure energy is given by

$$U_{AB} = N_A \cdot \left[\begin{array}{cc} + M_{AB} \cdot \frac{e \cdot e}{d} & - \frac{R}{d^n} \\ \text{Coulomb term } P_{AB} & \text{Repulsion term} \end{array} \right]. \quad (1)$$

- U_{AB} = structure energy of 1 mol AB
- N_A = Avogadro's number
- M_{AB} = Madelung constant related to d
- d = shortest distance in the structure
- e = positive elementary charge unit
- R = constant
- n = repulsion coefficient.

The repulsion term will not be discussed here. The Coulomb term P_{AB} consists of the Madelung constant M_{AB} , the square of the elementary charge unit and the shortest distance in the structure d . The Madelung

constant depends only on the geometry of the structure or the relative positions of the ions in the unit cell. In the case where we have only two ions per unit cell the Madelung constant corresponds to the potential which is exerted on one ion in the field of all the other ions in the whole structure. If we have more than two ions per unit cell the Madelung constant corresponds to the arithmetic average of the potentials of the different ions in the unit cell in the field of all other ions in the whole structure. The calculation of Madelung constants is, in general, very cumbersome. Mathematically seen, the Madelung constants are limits of very slowly converging series. To date the Madelung constants of about 15 structures are known.

In the following there will be discussed the Madelung constants of linear structures, of planar structures and of three-dimensional structures. This first paper is completely devoted to the discussion of the one-dimensional Madelung constant.

The one-dimensional Madelung constant

Let us consider a linear structure as given by the top of Fig. 1. This is a linear structure with a period, or unit cell length, a . The compound formula is AB and there is one formula unit AB per unit cell length. The Coulomb potential P_{AB} of this structure is given by

$$P_{AB} = M_{AB} \cdot \frac{e \cdot e}{d} = M_{AB} \cdot \frac{e^2}{x \cdot a}. \quad (2)$$

Further on we will see that the Madelung constant can be expressed as the sum of the reciprocals of the distances between different ions. If the distances are expressed in units of d , the shortest distance in the structure, the summation gives M_{AB} , the Madelung constant related to d . For our considerations it is more useful to express all the distances in units of the unit-cell length a . The summation of the reciprocals of the distances gives in that case $M^{[AB]}$, the Madelung constant related to a . As the value of the Coulomb potential P_{AB} remains unchanged regardless of what has been taken as length unit, we can formulate

$$P_{AB} = M^{[AB]} \cdot \frac{e^2}{a} \quad (3)$$

and, by comparison with (2), we find

$$M_{AB} = x \cdot M^{[AB]}. \quad (4)$$

The Coulomb potential P_{AB} is the potential which is exerted on one reference ion, for example A, by all other ions in the linear structure. It

may be divided into a repulsion potential exerted by all other ions of the same kind $P(A \rightarrow A)$, and an attraction potential exerted by all ions of the different kind $P(B \rightarrow A)$. Here we have to introduce the charge factor g_J which denotes the factor by which the positive elementary charge e has to be multiplied to get the sign and magnitude of the charge of ion J . Furthermore, we agree by convention to set the

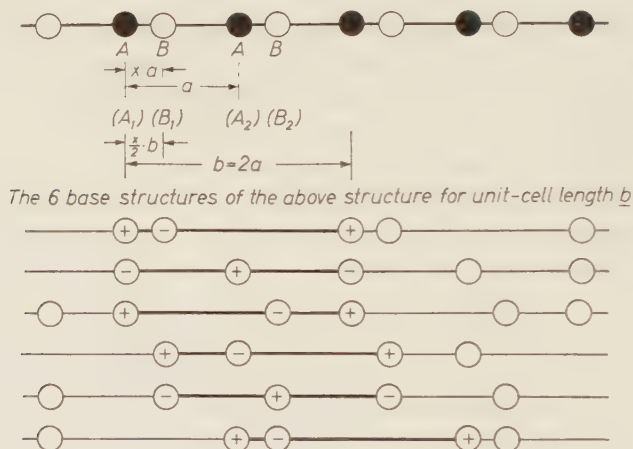


Fig. 1. A linear structure with its base structures

signs in such a way that a repulsion potential has a negative value and an attraction potential a positive value. The repulsion potential has been formulated in equation (5) and the attraction potential in (6):

$$P(A \rightarrow A) = -\frac{e^2}{a} \cdot g_A \cdot g_A \cdot 2 \left[\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots \right] = -\infty \quad (5)$$

$$P(B \rightarrow A) = -\frac{e^2}{a} \cdot g_B \cdot g_A \cdot \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{x} + \frac{1}{1+x} + \frac{1}{2+x} + \dots \\ &+ \frac{1}{1-x} + \frac{1}{2-x} + \dots \end{aligned} \right\} = +\infty. \quad (6)$$

Each of these potentials has infinite value, but the sum of both, the total Coulomb potential P_{AB} , has a finite value. If we consider that $g_A = -g_B$ we can write

$$\begin{aligned} P_{AB} &= P(A \rightarrow A) + P(B \rightarrow A) \\ &= \frac{e^2}{a} \cdot (-g_A \cdot g_B) \left[\frac{1}{|x|} + \sum_{\substack{h=-\infty \\ \text{omit } h=0}}^{h=+\infty} \left(\frac{1}{|h+x|} - \frac{1}{|h|} \right) \right] \\ &= \frac{e^2}{a} \cdot M^{[AB]} = \frac{e^2}{a} \cdot (-g_A \cdot g_B) \cdot M(x). \end{aligned} \quad (7)$$

Thus we have formulated a mathematical expression for the Madelung constant of any linear structure with only two ions per unit cell. In the previous literature the product of the charge factors has often been taken out from the Madelung constant, so that P_{AB} was defined as

$$P_{AB} = \frac{g_A \cdot e \cdot g_B \cdot e}{a} \cdot M^{[AB]}. \text{ This is only possible if } |g_A| = |g_B|. \text{ But to}$$

give a general valid equation for Madelung constants of any kind of structure the charge factors have to be included in the Madelung constant. Our example structure has only two ions per unit cell and may be called a base structure. A base structure consists of two simple lattice arrays occupied with ions of opposite charge. The Madelung constant of a base structure depends only on the charge factor of the ions involved and the amount these two lattice arrays are displaced from each other. The Madelung constant of a base structure with ions of charge factor $+1$ and -1 is only a function of the translation parameter and is denoted as Madelung function $M(x)$:

$$M(x) = \frac{1}{|x|} + \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \left(\frac{1}{|h+x|} - \frac{1}{|h|} \right) \quad \text{omit } h=0. \quad (8)$$

The values of the Madelung function are useful for the calculation of Madelung constants of complicated structures, which have more ions and also ions of opposite and different charge in the unit cell. It is possible to describe the Coulomb potential of a complicated structure as a sum of potentials of base structures. By use of the generally valid equation $P_{LS} = \frac{e^2}{a} M^{[LS]}$ a general formula for Madelung constants of any arbitrary linear structure, called LS, can be derived:

$$M^{[LS]} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{I,J}^{(\text{unit cell})} g_I \cdot g_J \cdot M(x_I - x_J) \text{ with } I > J. \quad (9)$$

Here g_J denotes the charge factor of ion J , which means the sign and magnitude of the factor by which the positive elementary charge has to be multiplied to give the charge of ion J . N stands for the number of formula units per unit cell, and x_I and x_J correspond to the point positions of ion I and J in the unit cell. $M(x_I - x_J)$ is the value of the Madelung function at $x_I - x_J$. The sum stands for all possible ion pairs x_I and x_J in the unit cell, where each combination has to be counted only once. The minus sign in front assures that repulsion is counted negative and attraction positive. The proof of equation (9) is

Table 1

	A	B	C	D	E
A	—	—	—	—	—
B	$-g_B \cdot g_A M(x_B - x_A)$	—	—	—	—
C	$-g_C \cdot g_A M(x_C - x_A)$	$-g_C \cdot g_B M(x_C - x_B)$	—	—	—
D	$-g_D \cdot g_A M(x_D - x_A)$	$-g_D \cdot g_B M(x_D - x_B)$	$-g_D \cdot g_C M(x_D - x_C)$	—	—
E	$-g_E \cdot g_A M(x_E - x_A)$	$-g_E \cdot g_B M(x_E - x_B)$	$-g_E \cdot g_C M(x_E - x_C)$	$-g_E \cdot g_D M(x_E - x_D)$	—

Table 2

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
A ₁	—	—	—	—
A ₂	$-g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}\right)$	—	—	—
B ₁	$+g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} x \\ 2 \end{smallmatrix}\right)$	$+g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} x \\ 2 \end{smallmatrix}\right) - \frac{1}{2} \equiv +g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} - \frac{x}{2}\right)$	—	—
B ₂	$+g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} + \frac{x}{2}\right) - \frac{1}{2} + g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} - \frac{x}{2}\right)$	$+g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} x \\ 2 \end{smallmatrix}\right)$	$-g_A^2 \cdot M\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}\right)$	—

lengthy and is given in Appendix 1. It may be mentioned already here that equation (9) holds too for two- and three-dimensional structures. The only difference is the exchange for the two- or three-dimensional Madelung function. Thus for two-dimensional structures, called 2 D—S, equation (9) transforms to

$$M^{[2\text{ D—S}]} = -\frac{1}{N} \cdot \sum_{\text{I,J}}^{(\text{unit cell})} g_{\text{I}} \cdot g_{\text{J}} \cdot M(x_{\text{I}} - x_{\text{J}}, y_{\text{I}} - y_{\text{J}}) \quad \text{with I} > \text{J}$$

and, for three-dimensional structures, 3 D—S, to

$$M^{[3\text{ D—S}]} = -\frac{1}{N} \cdot \sum_{\text{I,J}}^{(\text{unit cell})} g_{\text{I}} \cdot g_{\text{J}} \cdot M(x_{\text{I}} - x_{\text{J}}, y_{\text{I}} - y_{\text{J}}, z_{\text{I}} - z_{\text{J}}) \\ \text{with I} > \text{J}.$$

To calculate the value $M^{[\dots]}$ of any kind of structure corresponding to equation (9) it is necessary to calculate the distances between the different ions, the value of the Madelung function of these values, and the product of the charge factors. This is conveniently done by use of a net as given in Table 1, where all ions in the unit cell are written in a line and a column. Table 1 gives the net for a structure with E ions in the unit cell. The use of this scheme will be illustrated on an example. We take the linear structure pictured in Fig. 1, but relate everything to a unit cell length b which is twice as large as the old unit cell length a . Now we have two formula units per unit cell and the ions are at the following positions:

- A_1 with charge factor g_A at position 0
- B_1 with charge factor g_B at position $x/2$
- A_2 with charge factor g_A at position $1/2$
- B_2 with charge factor g_B at position $1/2 + x/2$.

These values are used to construct the net in Table 2. As the structure is neutral, g_A equals minus g_B . The lower part of Fig. 1 shows all six base structures.

It is convenient to have all the arguments of the Madelung function in the range from 0 to 1, 2. This can be done by use of certain relations between the values of the Madelung function.

Relation A: $M(x + n) = M(x)$ where $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Relation A can be easily proved by rearranging the elements of the series in equation (8).

Relation B: $M(+x) = M(-x)$

Relation *B* is immediately understandable because the potential is independent of the direction of counting of the ions.

Relation C: $M(1/2 + x) = M(1/2 - x)$

Relation *C* can be derived by combining relation *A* and *B*.

Relation *B* and *C* have been used to transform two arguments of the Madelung function in Table 2. The Madelung constant related to the unit cell length b of the structure discussed can be calculated by use of equation (9) and Table 2.

$$M_b^{[AB]} = \frac{1}{2} g_A^2 \cdot \{2 M(x/2) + 2 M(1/2 - x/2) - 2 M(1/2)\}. \quad (10)$$

The Madelung constant for the same structure related to $b/2 = a$ is given by

$$M_a^{[AB]} = \frac{1}{2} g_A^2 \cdot \{M(x/2) + M(1/2 - x/2) - M(1/2)\}, \quad (11)$$

and further follows for the potential P_{AB} :

$$P_{AB} = \frac{e^2}{a} \cdot \frac{1}{2} \cdot g_A^2 \cdot \{M(x/2) + M(1/2 - x/2) - M(1/2)\}. \quad (12)$$

The Coulomb potential P_{AB} is independent of which way the ions have been coordinated to unit cells. Equation (12) must therefore be equal to equation (7). Combining these two equations results in a new relation for the values of the Madelung function.

Relation D:* $2 \cdot M(x) = M(x/2) + M(1/2 - x/2) - M(1/2)$.

By inserting $1/2$ or $1/4$ or $1/3$ for x in relation *D** we receive the first numerical equations:

$$\begin{aligned} M(1/4) &= \frac{3}{2} \cdot M(1/2) \\ M(3/8) + M(1/8) &= 4 \cdot M(1/2) \\ M(1/6) - M(1/3) &= M(1/2) \end{aligned}$$

Relation *D** is only a special case of the general relation *D* which can be derived calculating the Madelung constant of the previously discussed structure related to a unit cell which is instead of $b = 2 \cdot a$ now $n \cdot a$ long.

Relation D: $n \cdot M(ny) = M(y) + M(y + 1/n) + M(y + 2/n) + \dots$
 $+ M\left(y + \frac{n-1}{n}\right) - M(1/n) - M(2/n) - \dots - M\left(\frac{n-1}{n}\right),$
 for y between 0 and $+1$.

The numerical values of the Madelung function

The value of $M(1/2)$ can be obtained from equation (8) by use of a Taylor series for $\ln 2$.

$$\begin{aligned} M(1/2) &= 2 + \frac{2}{3} - \frac{2}{2} + \frac{2}{5} - \frac{2}{4} + \dots + \frac{2}{1} \cdot \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{1} + \dots \\ &= 4 \cdot (1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots) = 4 \cdot \ln 2. \end{aligned}$$

To obtain other values of $M(x)$ we have to look for a mathematical function which contains the series $\sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{1}{n+x} - \frac{1}{n} \right)$. After some trials the $\Psi(x)$ function has been found to contain the mentioned series. The $\Psi(x)$ function is a function which is defined as the logarithmic

Table 3

1.7(3)	$\Psi(z) = \frac{\Gamma'(z)}{\Gamma(z)} = -\gamma - \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z}{n(z+n)}$ <p>where γ denotes EULER's constant</p> $\gamma = \lim_{k \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{k} - \ln k \right) = 0.5772157$
1.7(8)	$\Psi(z) = \Psi(1+z) - \frac{1}{z}$
1.7(9)	$\Psi(1+n) = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n} - \gamma$
1.7(11)	$\Psi(z) = \Psi(-z) - \pi \operatorname{ctn}(\pi z) - \frac{1}{z}$
1.7(12)	<p>Addition theorem for the $\Psi(z)$-function</p> $\Psi(mz) = m^{-1} \cdot \sum_{r=0}^{r=m-1} \Psi\left(z + \frac{r}{m}\right) + \ln m$
1.7(29)	$\begin{aligned} \Psi\left(\frac{p}{q}\right) &= -\gamma - \ln q - \frac{1}{2} \cdot \pi \operatorname{ctn}\left(\frac{\pi \cdot p}{q}\right) \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\leq 1/2 q} \cos\left(\frac{2\pi \cdot p \cdot n}{q}\right) \ln \left[2 - 2 \cos\left(\frac{2\pi \cdot n}{q}\right) \right] \end{aligned}$

for $0 < p < q$. The asterisk indicates that in the case of an even q only one-half of the last term shall be taken in the sum

derivative of the $\Gamma(x)$ function. The $\Gamma(x)$ function or generalized factorial function is given by

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-n} \cdot n^{x-1} dn. \quad (13)$$

The first derivative of the logarithm of the $\Gamma(x)$ function is equal to the quotient: first derivative of $\Gamma(x)$ over $\Gamma(x)$ and is called the $\Psi(x)$ function. This function is defined by equation 1.7(3) in Table 3. For further considerations six equations for $\Psi(x)$ functions will be used which are presented in combined form in Table 3. For quicker cross reference, the notation of the equations is the same as in Bateman Manuscript Project, Volume 1². We may rewrite equation 1.7(3) in form of equation (14) and (15):

$$\Psi(x) = -\frac{1}{x} - \gamma - \sum_{h=1}^{h=\infty} \left(\frac{1}{h+x} - \frac{1}{h} \right) \quad (14)$$

$$\Psi(-x) = +\frac{1}{x} - \gamma - \sum_{h=1}^{h=\infty} \left(\frac{1}{h-x} - \frac{1}{h} \right). \quad (15)$$

We obtain finally for $M(x)$ inside the limits $-1 < x < +1$:

$$M(x) = 1/|x| - 2\gamma - \Psi(x) - \Psi(-x) \quad \text{for } -1 < x < +1, \quad (16)$$

which can be transformed with equation 1.7(11) to give

$$M(x) = -\{\pi \operatorname{ctn} \pi x + 2\gamma + 2\Psi(x)\} \quad \text{for } 0 < x < 1. \quad (17)$$

As relation A relates all possible $M(x)$ values to the values of $M(x)$ in the range from $0 < x < 1$ equations (16) or (17) are sufficient. Fig. 2 shows the function

$$F(x) = 1/|x| - 2\gamma - \Psi(x) - \Psi(-x)$$

with dotted lines, and the Madelung function

$$M(x) = 1/|x| + \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \left(\frac{1}{|h+x|} - \frac{1}{|h|} \right) \quad \text{omit } h=0,$$

² HARRY BATEMAN and Staff of the Bateman Manuscript Project, Higher transcendental functions (McGraw Hill Book Company, New York, 1953) Vol. 1, Chapter 1.

with full lines in the range from $-3 < x < +3$. The $F(x)$ function coincides with the Madelung function in the range from $-1 < x < +1$.

To complete the proof that the Madelung function $M(x)$ can be expressed by equation (16), the relations, B , C and D have to result from equation (16). The proof of relation B is trivial: Relation C can be proved by inserting $\frac{1}{2} + x$ and $\frac{1}{2} - x$ in equation (16). It follows that

$$M(\tfrac{1}{2} + x) = M(\tfrac{1}{2} - x) = -[2\gamma + \Psi(\tfrac{1}{2} + x) + \Psi(\tfrac{1}{2} - x)]. \quad (18)$$

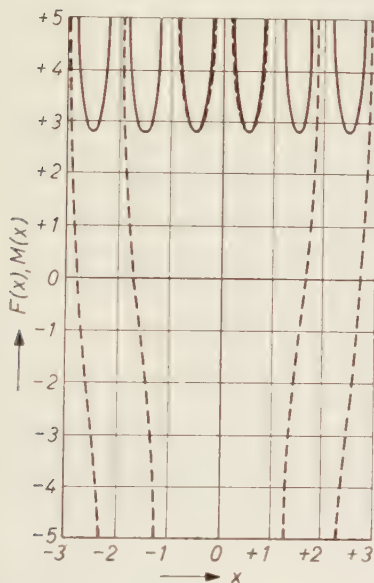


Fig. 2. The $M(x)$ and $F(x)$ function

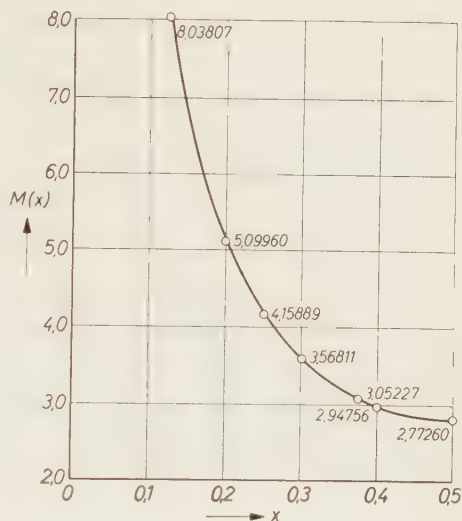


Fig. 3. $M(x)$ for calculating one-dimensional Madelung constants

Equation (18) is the most simple form of the Madelung function expressed in terms of the $\Psi(x)$ function: The proof of relation D is a lengthy procedure and is therefore given in Appendix 2.

To calculate $M(x)$ values we may now use the equations which allow the calculation of $\Psi(x)$ values. With equation 1.7(29) and 1.7(11) we obtain

$$M(p/q) = 2 \ln q - \sum_{n=1}^{*} \cos \frac{2\pi \cdot p \cdot n}{q} \ln \left(2 - 2 \cos \frac{2\pi \cdot n}{q} \right) \quad (19)$$

for $0 < p < q$. The asterisk indicates that in the case of an even q only one-half of the last term shall be taken in the sum.

It is much easier to use equations (16) or (18) and to take the $\Psi(x)$ values from tables³. For a rough estimation the values may be taken from Fig. 3, which also contains the values of $M(1/2)$, $M(2/5)$, $M(3/8)$, $M(3/10)$, $M(1/4)$, $M(1/5)$ and $M(1/8)$ accurate up to 5 figures. As the $M(x)$ curve is symmetrical around the minimum which lies at $x = 1/2$, only the range from 0 to $1/2$ has been drawn in Fig. 3. All other $M(x)$ values can be calculated by use of one of the relations A to C. This is the complete solution of the problem of the one-dimensional Madelung constant. The following paper will discuss the possibilities of calculating Madelung constants of two-dimensional structures.

Acknowledgement

The author wishes to express his gratitude to Prof. JOHN T. NORTON for his stimulating interest. He furthermore wishes to thank the mathematicians Dr. A. M. GARCIA and Dr. E. R. RODEMICH, who made very valuable contributions to the solution of the mathematical problem. This study was sponsored by the Atomic Energy Commission under Contract No. AT (30-1)-981. This support is gratefully acknowledged.

Appendix 1: Proof of equation (9)

Let us assume a linear structure LS with Z ions in the unit cell. The ions A, B, C, . . . Z with the charge factors $g_A, g_B, g_C, \dots, g_Z$ are located at the positions $x_A, x_B, x_C, \dots, x_Z$. The whole structure has to be neutral. The sum of the charge factors of all the ions in the unit cell has therefore to be zero. This is the electroneutrality condition:

$$\sum_{I=A}^{I=Z} g_I = 0. \quad (20)$$

Now we calculate the potential which is exerted on ion E at the position x_E by all other ions in the structure. We introduce again partial potentials and call $P(I \rightarrow E)$ the potential which is exerted on the reference ion E by all other ions of kind I in the structure, which are located at the positions $x_I, x_I + 1, x_I + 2, \dots$. Thus the potential exerted on ion E by all other ions of any kind can be expressed by

$$P_E = \sum_{I=A}^{I=Z} P(I \rightarrow E). \quad (21)$$

In the same way we can derive the potential for ion F and all other ions. The total potential of the structure P_{LS} can be calculated by

³ For example: HAROLD T. DAVIS, Tables of higher mathematical functions (The Principia Press, Inc., Bloomington, Indiana, 1933), Vol. 1.

summing up all the potentials of the ions P_J in the unit cell and dividing by $2N$, where N is the number of formula units in the structure. The factor 2 stems from the fact that we had been counting all the mutual potentials twice.

$$P_{LS} = \frac{1}{2N} \cdot \sum_{J=A}^{J=Z} P_J. \quad (22)$$

Equation (22) will be rewritten with the use of the equations (23), (24) and (25), which are easily accessible from equations (5), (6) and (8).

$$P(I \rightarrow J) = P(J \rightarrow I) \quad (23)$$

$$P(I \rightarrow I) = \frac{g_I^2}{g_J^2} \cdot P(J \rightarrow J) \quad (24)$$

$$-\frac{e^2 \cdot g_I \cdot g_J}{a} \cdot M(x_I - x_J) = P(I \rightarrow J) - \frac{g_I}{g_J} \cdot P(J \rightarrow J), \quad (25)$$

where $M(x_I - x_J)$ is given corresponding to equation (8) as

$$M(x_I - x_J) = \frac{1}{|x_I - x_J|} + \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \frac{1}{|h + (x_I - x_J)|} - \frac{1}{|h|} \quad (\text{omit } h = 0).$$

If we rewrite equation (22) we obtain

$$P_{LS} = \frac{1}{2N} \left[\sum_{I=A}^{I=Z} \sum_{J=A}^{J=Z} - \frac{e^2 \cdot g_I \cdot g_J}{a} \cdot M(x_I - x_J) + P(A \rightarrow A) \cdot \sum_{G=A}^{G=Z} \sum_{H=A}^{H=Z} \frac{g_G \cdot g_H}{g_A^2} \right] \text{omit } I = J. \quad (26)$$

As the electroneutrality condition (20) has to be fulfilled the second part of equation (26) takes on an indeterminate form of the kind $-\infty \cdot 0$. But by expressing $P(A \rightarrow A)$ corresponding equation (5) as infinite series it can be shown easily that the total value of the second part of (26) is zero.

If we now introduce an other sum sign where all possible ion-pair combinations are counted only once instead of twice we obtain

$$P_{LS} = \frac{e^2}{a} \cdot \left[-\frac{1}{N} \cdot \sum_{I,J}^{(\text{unit cell})} g_I \cdot g_J \cdot M(x_I - x_J) \right] \quad I > J. \quad (27)$$

With $P_{LS} = \frac{e^2}{a} \cdot M^{[LS]}$ we obtain finally equation (9).

Appendix 2: Proof of relation D

We take the addition theorem of the $\Psi(x)$ -function 1.7(12) and compose with the help of equation (16) and the functional equation 1.7(8) an addition theorem for the Madelung function.

$$\begin{aligned} M(y) + M\left(y + \frac{1}{n}\right) + M\left(y + \frac{2}{n}\right) + \dots + M\left(y + \frac{n-1}{n}\right) \\ = n [2 \ln n + M(n \cdot y)]. \end{aligned} \quad (28)$$

If we compare (28) with relation D we see that both equations are equal if we can prove

$$2 n \ln n = M\left(\frac{1}{n}\right) + M\left(\frac{2}{n}\right) + \dots + M\left(\frac{n-1}{n}\right). \quad (29)$$

This can be done by rewriting (29) in form of (30) with use of (16)

$$2 n \ln n = n + \frac{n}{2} + \dots + \frac{n}{n-1} - 2 (n-1) \gamma - \sum_{r=1}^{r=n-1} \left[\Psi\left(\frac{r}{n}\right) + \Psi\left(-\frac{r}{n}\right) \right]. \quad (30)$$

If we use 1.7(8) we can formulate

$$2 n \ln n = n \sum_{r=1}^{r=n-1} \frac{1}{r} - 2 (n-1) \gamma - \sum_{r=1}^{r=n-1} \Psi\left(\frac{r}{n}\right) - \sum_{r=1}^{r=n-1} \Psi\left(1 - \frac{r}{n}\right) - \sum_{r=1}^{r=n-1} \frac{n}{r}. \quad (31)$$

If we consider that $\sum_{r=1}^{r=n-1} \Psi\left(1 - \frac{r}{n}\right) = \sum_{r=1}^{r=n-1} \Psi\left(\frac{r}{n}\right)$ we can write

$$2 \cdot n \ln n = 2 \cdot \gamma - 2 n \gamma - 2 \sum_{r=1}^{r=n-1} \Psi\left(\frac{r}{n}\right). \quad (32)$$

We divide both sides by 2 and make again use of 1.7(8) to obtain

$$n \ln n = \gamma - n \gamma - \sum_{r=1}^{r=n-1} \Psi\left(1 + \frac{r}{n}\right) + \sum_{r=1}^{r=n-1} \frac{n}{r}. \quad (33)$$

Next we consider equation 1.7(9) and remember that $\Psi(1) = -\gamma$

$$n \ln n = n \Psi(n) - \sum_{r=0}^{r=n-1} \Psi\left(1 + \frac{r}{n}\right). \quad (34)$$

We recognize this formula as a special case of the addition formula 1.7(12) for $z = 1$. Thus relation D and therefore also D^* is correct and is reproduced by equations (28) and (29). It may be mentioned that equation (29) may be used to calculate some of the $M(x)$ values without looking up tables. If we insert for n the values 2, 3, 4 and 6 we obtain

$$M(1/2) = 4 \cdot \ln 2$$

$$M(1/3) = 3 \cdot \ln 3$$

$$M(1/4) = 6 \cdot \ln 2$$

$$M(1/6) = 3 \cdot \ln 3 + 4 \cdot \ln 2.$$

Al/Si-Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte

Von F. LAVES

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. August 1959)

Abstract

A complete survey based on space-group considerations is given of the Al/Si distributions possible in the alkali feldspars. These distributions are subdivided into "stable" and "unstable" ones, a distribution being called "stable" if there is a temperature at which it can exist under equilibrium conditions.

Changes in the Al/Si distributions that take place under equilibrium conditions as a function of temperature are depicted diagrammatically. In connection with these "stable" distributions "unstable" ones are derived that appear or may be expected to appear in nature or as a consequence of experimental treatment.

A nomenclature of the different feldspar modifications or states is proposed, the definitions involved being based on the possible Al/Si distributions. In this connection use is made of the following names: sanidine, microcline, "common orthoclase" for the K-feldspars and monalbite, analbite, albite for the Na-feldspars. Adjectives such as "high", "intermediate", "low" can be used for a qualitative specification of the degree of order, while additions such as "Na-; K-; Ca-; K,Ca-; Ca,K-" serve for further chemical qualifications.

The well-known differences in appearance between the K- and the Na-feldspars are discussed in the light of the fact that whereas the former undergo transformations by a "diffusive" mechanism only, the Na-feldspars, on the contrary, may suffer transformation both by "diffusive" and by "displacive" mechanisms.

Whereas the perthites could be given quite a brief treatment, a rather long chapter had to be devoted at the end of the paper to the meaning of the word "anorthoclase".

Auszug

Eine vollständige Aufzählung der bei Alkalifeldspäten möglichen Al/Si-Verteilungen wird auf Grund strukturtheoretischer Überlegungen gegeben. Diese werden in „stabile“ und „unstabile“ aufgeteilt. Unter „stabil“ werden solche verstanden, welche unter Gleichgewichtsbedingungen bei irgendeiner Temperatur möglich sind.

Veränderungen der Al/Si-Verteilung als Funktion der Temperatur unter Gleichgewichtsbedingungen werden diagrammatisch dargestellt. Im Anschluß daran werden in der Natur vorkommende und im Experiment erzeugte bzw. zu erwartende Al/Si-Verteilungen „unstabiler“ Natur abgeleitet.

Eine auf den Al/Si-Verteilungen beruhende und durch sie definierte Benennung der verschiedenen Feldspat-Modifikationen bzw. -Zustände wird vorgeschlagen. Hierfür wurden die folgenden Namen benötigt: Sanidin, Mikroklin, „gewöhnlicher Orthoklas“ (für die K-Feldspäte) und Monalbit, Analbit, Albit (für die Na-Feldspäte). Den Ordnungsgrad andeutende Zusätze wie „hoch, intermediär, tief“ oder die chemische Variation andeutende Zusätze wie „Na-; K-; Ca-; K,Ca-; Ca,K-“ können zur weiteren Qualifikation herangezogen werden.

Die bekannten Unterschiede in den Ausbildungsformen der K- und Na-Feldspäte werden auf Grund der Tatsache diskutiert, daß bei den K-Feldspäten nur ein „diffusiver“ Umwandlungsmechanismus eine Rolle spielt, bei den Na-Feldspäten hingegen ein „diffusiver“ und ein „displaciver“.

Während auf die „Perthite“ nur kurz hingewiesen zu werden brauchte, mußte dem Begriff „Anorthoklas“ ein größeres Kapitel am Schluß der Arbeit gewidmet werden.

I. Einleitung

Auf Grund morphologischer und optischer Untersuchungen waren sich die Mineralogen und Petrographen seit langer Zeit dessen bewußt, daß alle Feldspäte trotz großer Variabilität mancher spezieller Eigenschaften eine sehr ähnliche Kristallstruktur haben mußten, soweit man vor 1912, dem Jahre der Laueschen Entdeckung, überhaupt von Kristallstruktur sprechen konnte. Bald nach 1912 setzten dann an mehreren Orten Bemühungen ein, die Kristallstruktur der Feldspäte zu bestimmen; aber erst 1933 gelang es W. H. TAYLOR, einen allen Feldspäten zugrunde liegenden Strukturtyp auf Grund röntgenographischer Untersuchungen aufzufinden.

Wegen des ähnlichen Streuvermögens von Al^{3+} und Si^{4+} ist es bei diesem Strukturvorschlag jedoch nur möglich, die Positionen anzugeben, in denen sich Al oder Si befinden. Die Frage, wie sich die Al und Si auf diese Orte tatsächlich verteilen, kann röntgenographisch nur indirekt beantwortet werden. Eine statistische Verteilung der Al und Si auf eine oder mehrere gleichwertige Punktlagen nicht in Betracht ziehend, schloß TAYLOR, daß Sanidin nicht monoklin holoedrisch sein könne, sondern höchstens die Symmetrie C_s , C_2 oder C_i habe. BARTH (1934) hingegen wies darauf hin, daß durch Zulassen der Möglichkeit statistischer Verteilungen eine oft diskutierte Frage in neuem Licht betrachtet werden könnte, nämlich ob KAlSi_3O_8 dimorph (monoklin und triklin) sei, oder ob es nur in einer, und zwar triklinen Modifikation vorkomme — nach MALLARD (1876), der für die monokline Optik des Orthoklases eine submikro-

skopische Verzwillingung von Mikroklin verantwortlich machte. BARTH (1934) stellte schließlich die Hypothese auf, daß KAlSi_3O_8 trimorph sei: Sanidin (monoklin holoedrisch mit statistischer Al Si-Verteilung), Mikroklin (triklin holoedrisch mit geordneter Al Si-Verteilung) und „Adular“ bzw. „normaler Orthoklas“ (monoklin, aber mit Sanidin nicht identisch).

Später konnte dann vom Verfasser (1950, 1952) der Beweis erbracht werden, daß es tatsächlich eine monokline (Sanidin) und eine triklin (Mikroklin) Modifikation des KAlSi_3O_8 gibt. Experimentell gefundene intermediäre Zustände (mit Gitterwinkeln zwischen denen des maximal triklinen Mikroklin und denen des monoklinen Sanidins liegend) wurden als Folge verschiedenen Al Si-Ordnungs Unordnungsgrades in der Mikroklinphase gedeutet. Die Langsamkeit der Umwandlung Mikroklin – Sanidin und die Kontinuierlichkeit dieses Vorganges wurden als die Konsequenz einer „diffusive transformation“ (1952) angesehen, an welcher im wesentlichen die Al- und Si-Ionen beteiligt sein müßten. Denn durch Diffusionsversuche im System Mikroklin – Albit und durch die dabei gefundene sehr große *Platzwechselgeschwindigkeit der Alkali-Ionen* relativ zu der *Umwandlungsgeschwindigkeit Mikroklin → Sanidin* konnte eine bedingende Mitwirkung der Alkali-Ionen an dieser Umwandlung ausgeschlossen werden (LAVES 1951). In der röntgenographischen Untersuchung eines intermediären Mikroklin deuteten BAILEY und TAYLOR (1955) ebenfalls die dabei verschieden groß gefundenen O_1 -Tetraeder als Folge verschiedener Al/Si-Besetzung. Andererseits wurde röntgenographisch nachgewiesen (1950, 1952, GOLDSMITH und LAVES 1954), daß viele optisch monoklin erscheinende K-Feldspäte submikroskopisch aus triklinen Domänen aufgebaut sind (bzw. solche Domänen enthalten) im Sinne der Mallardschen Hypothese (1876). Es scheint daher nicht notwendig zu sein, für das KAlSi_3O_8 eine Trimorphie zu postulieren; man kommt mit einer Dimorphie aus.

Es lag nun weiterhin nahe, zu untersuchen, inwieweit die Barthsche Hypothese auch auf den Na-Feldspat und auf die sauren Plagioklase erweitert werden könnte. Daß dieses möglich und vernünftig ist, wurde unter Beibringung diesbezüglichen Experimentalmaterials zuerst 1952 diskutiert. Als weitere Arbeiten mit Beiträgen zu diesem Problem seien genannt: LAVES (1952b); BASKIN (1956); SCHNEIDER (1957); SCHNEIDER und LAVES (1957); HAFNER und LAVES bzw. L. und H. (1956, 1957); FERGUSON, TRAILL und TAYLOR (1958). Inzwischen scheint die Richtigkeit dieser Erweiterung allgemein akzeptiert worden zu sein. – Daß auch die von TAYLOR, DARBYSHIRE und STRUNZ (1934) gefundene (aber als Einfluß der Ca-Ionen gedeutete) Verdoppelung der *c*-Periode des Anorthites auf eine geordnete Verteilung der Al/Si-Ionen zurückzuführen ist, wurde von GOLDSMITH und LAVES, bzw. L. und G. (1955), experimentell und theoretisch sehr wahrscheinlich gemacht.

Diese Erkenntnis, daß bei gleicher chemischer Zusammensetzung eines Feldspates die Al/Si-Verteilung sehr verschieden sein kann, hat bereits sehr zur Lösung mancher früherer Rätsel beigetragen, und man kann sicherlich von dieser Erkenntnis auch noch viel Hilfe für die Lösung zukünftiger Probleme erwarten. Hierfür wird es nützlich sein, sich einerseits über die strukturtheoretisch möglichen Al/Si-Verteilungen klar zu werden, und andererseits zu untersuchen, in welcher Weise bereits jetzt eine Zuordnung von Theorie und Experiment bzw. Naturbeobachtung möglich ist. Daß dabei auch reine Zweckmäßig-

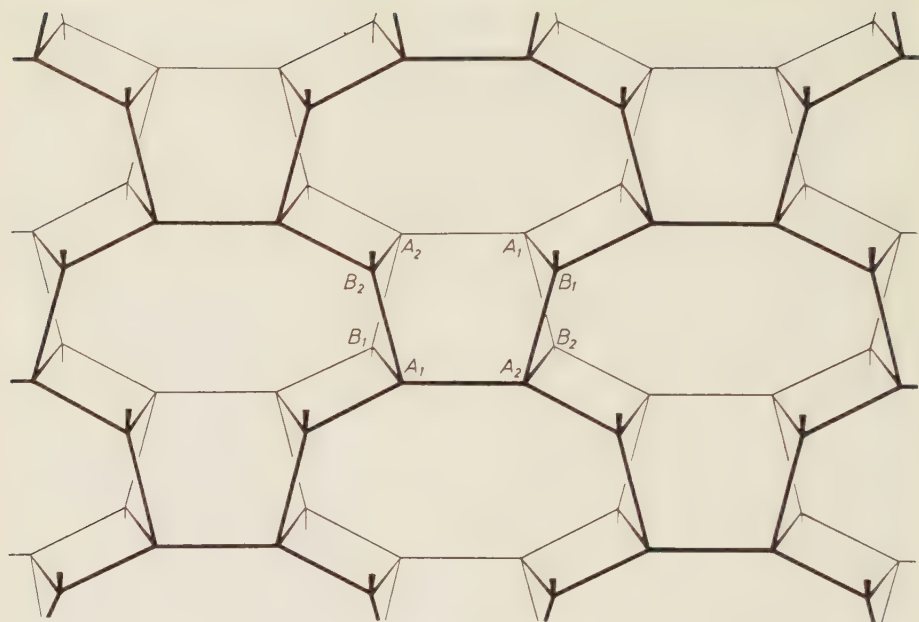
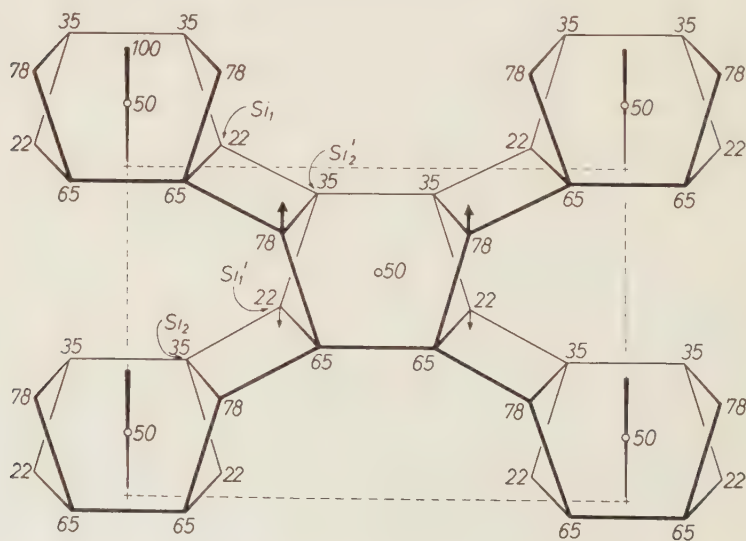


Abb. 1. Projektion der Al, Si-Lagen des GO_2 -Gerüsts, in Richtung von c^* , also \perp auf (001). Eine „Schicht“ zwischen zwei benachbarten identischen Ebenen der (001)-Ebenenserie ist dargestellt. Bei den „B“-Lagen ist angedeutet, daß die nächsten G-Nachbarn sich in der darüber- bzw. darunterliegenden „Schicht“ befinden.



keits-Fragen, wie z. B. die Frage nach strukturell definierbaren Namen, nicht vernachlässigt werden sollten, versteht sich von selbst. In dieser Richtung einen Beitrag zu liefern, ist der Zweck dieser Untersuchung.

Alle bislang zitierten Arbeiten hatten jedoch noch einen „Schönheitsfehler“. Da sich Si und Al in ihrem Streuvermögen zu wenig unterscheiden, um röntgenographisch unterscheidbar zu sein, konnte nur auf indirekten Wegen — wenn auch in hohem Maße — wahrscheinlich gemacht werden, daß sich Feldspäte gleicher chemischer Zusammensetzung durch Verschiedenheiten der Al-Si-Verteilungen unterscheiden können. Kürzlich gelang jedoch BRUN, HAFNER, HARTMANN, LAVES und STAUB (1960) der *direkte Beweis*, daß Mikroklin und Albit eine geordnete Al Si-Verteilung haben, während diese im Sanidin und Analcit weitgehend ungeordnet ist. Die folgenden Ausführungen, die im Interesse einer klaren Begriffsbildung und einer darauf basierenden Nomenklatur der Feldspäte eine Übersicht über die Al Si-Verteilungsmöglichkeiten geben wollen, basieren also nicht nur auf der Barthschen Hypothese, sondern auf deren nunmehr nachgewiesener Realität.

II. Allgemeine Bauprinzipien der Feldspat-Struktur

Zum Verständnis des Folgenden seien kurz einige für die Diskussion besonders wichtige Merkmale der Feldspatstrukturen hervorgehoben. Allen Feldspäten liegt nach TAYLOR (1933; TAYLOR, DARBYSHIRE und STRUNZ 1934) ein gemeinsames Bauprinzip zugrunde, zu dessen Beschreibung wir zweckmäßigerweise die Al^{3+} - und Si^{4+} -Ionen als interne Gerüstionen (G-Ionen) zusammenfassen. Die G-Ionen bilden dann mit dem Sauerstoff einen dreidimensional unendlich ausgedehnten Bauzusammenhang der chemischen Zusammensetzung GO_2 , welcher folgend beschrieben wird: Jedes G ist von vier O-Ionen umgeben, deren Mittelpunkte die Ecken eines (nicht „ideal“ kubischen) Tetraeders bilden. Jedes O-Ion gehört zu zwei Tetraedern. Bedeuten d_{GO} die in den Tetraedern vorliegenden Abstände zwischen G und O, dann bildet die Gesamtheit der möglichen d_{GO} — z. B. als Stäbe gedacht — ein dreidimensionales Gerüst. Alle Feldspäte haben nun ein — vom topologischen Standpunkte aus — *gleiches* Gerüst.

Eine schematische Skizze des monoklinen Falles dieses Gerüsts ist in Abb. 1 gegeben. Es wurde eine „Schicht“ zwischen zwei benachbarten identischen Netzebenen (001) der Taylorsche (1933) Aufstellung und Nullpunktswahl gezeichnet, und zwar projiziert \perp zu (001), also in Richtung von c^* . Nur die Lagen der G-Ionen wurden genau gezeichnet, und zwar als Eckpunkte des

Abb. 2. Eine Zelle der Abb. 1. Die Zahlen geben die Höhe der betreffenden Lagen in Prozent des Netzebenenabstandes $d_{(001)} = 6,4 \text{ \AA}$. Die \circ geben Lagen von Symmetriezentren. Taylorsche (1933) Nullpunktswahl. Si_1 usw. geben die Taylorsche (1933, 1934) Punkt-Benennung.

Gerüsts. Jede Linie repräsentiert also zwei d_{110} -Stäbe, denn „zwischen“ zwei G-Ionen befindet sich immer ein O-Ion. Da die O-Ionen nicht *genau* in der Mitte zwischen den G-Ionen liegen, hätten die Linien eigentlich „geknickt“ gezeichnet werden müssen. Davon wurde jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit abgesehen, da hier mehr die topologisch-symmetrischen Eigenschaften interessieren

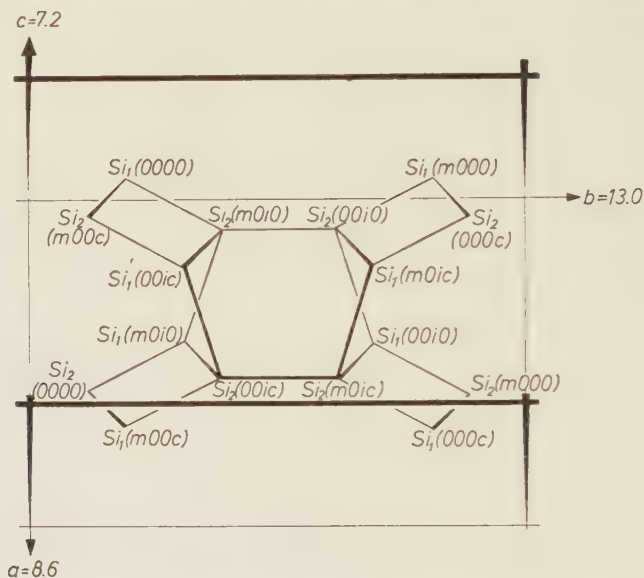


Abb.3. Eine Zelle der Abb.1. Die Symbole sind die Punkt-Benennungen von MEGAW (1956)

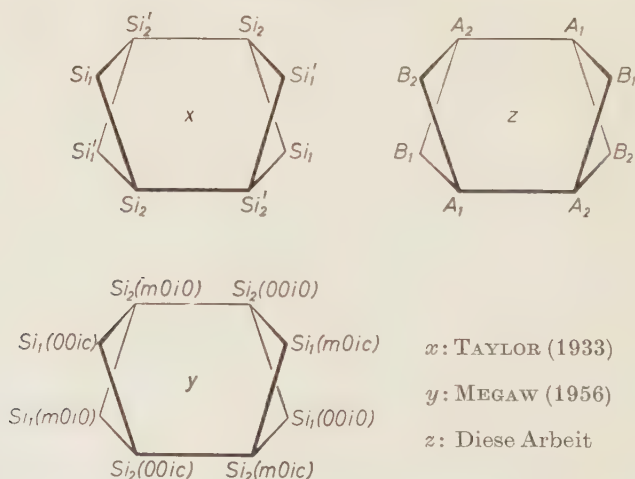


Abb.4. Vergleich der Punktsymbolebenennungen der zentralen 8-Gruppe nach TAYLOR und MEGAW sowie der in dieser Arbeit verwendeten

als die metrischen. Man beachte, daß von jedem Eckpunkt *vier* Linien ausgehen müssen, da jedes G-Ion tetraedrisch von vier O-Ionen umgeben ist. Man beachte ferner, daß die hier mit „A“ bezeichneten G-Ionen lediglich Bindungen in der Schicht betätigen, während die Bindung benachbarter Schichten längs der *c*-Achse durch die B-Ionen betätigt wird.

Vom *topologischen Standpunkte* aus gibt es in dem GO_2 -Gerüst *nur zwei* verschiedene Sorten von G-Ionen, die hier A und B genannt wurden (obwohl in der Literatur bereits andere Bezeichnungen existieren). Da sich für die folgenden Überlegungen A und B völlig „gleichartig“ (nicht gleichwertig!) verhalten, wurde diese kurze Bezeichnung einerseits gewählt, um den allgemeinen Charakter der Überlegungen klarer zum Ausdruck zu bringen, andererseits aber, um die Darstellung möglichst von unnötiger Symbolik zu entlasten. Trotzdem kann es für gelegentliche Vergleichszwecke nützlich sein, die hier verwendete A,B-Symbolik mit derjenigen von TAYLOR (1933) und MEGAW (1956) zu korrelieren. Diese Korrelation wird aus den Abb. 2 bis 4 ersichtlich.

III. Al/Si-Verteilungen im GO_2 -Gerüst

Die topologische Verknüpfung im GO_2 -Gerüst der Feldspäte ist nun eine solche, daß als Symmetrie *höchstens* die monokline $C_{2h} - 2/m$ möglich ist. Sie kann natürlich auch niedriger, also triklin sein. TAYLOR (1933) fand, daß sich in der C'-zentrierten Elementarzelle (a, b, c ; $\alpha, \beta, \gamma \approx 8,5, 13,0, 7,2$; $90^\circ, 116^\circ, 90^\circ$) vier molekulare Formeleinheiten KAlSi_3O_8 , also 16 G-Ionen, d.h. 4 Al + 12 Si, befinden.

Bei monokliner Symmetrie ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) stehen diesen Ionen zwei 8-zählige Punktlagen A und B zur Verfügung. Solange alle Punkte von A (bzw. B) die gleiche Wahrscheinlichkeit *a* (bzw. *b*) haben, von Al besetzt zu sein, ist monokline Symmetrie *möglich* (Hierbei kann $a = b$ sein, braucht es aber nicht.) Monoklin holodrische Symmetrie *verlangt* dann aber, daß *mindestens eine* der beiden Punktlagen A oder B sowohl Al- wie auch Si-Ionen in zufälliger, ungeordneter Verteilung enthalten muß.

Lassen wir die Bedingung monokliner Symmetrie fallen und gehen zu trikliner Symmetrie über (α und γ brauchen dann nicht mehr gleich 90° zu sein; tatsächlich wurden bei Feldspäten Abweichungen bis zu etwa 4° gefunden), dann spalten die zwei 8-zähligen Punktlagen A und B in vier 4-zählige A_1, A_2, B_1, B_2 auf. Verläuft dieser Übergang monoklin \rightarrow triklin unter Beibehaltung der Al/Si-Verteilung, d.h. $a_1 = a_2$ und $b_1 = b_2$, so handelt es sich um eine „*displacive transformation*“. Verläuft der Übergang unter Veränderung der Al/Si-Verteilung, d.h. a_1 wird $\neq a_2$ und b_1 wird $\neq b_2$, so spricht man von einer „*diffusive transformation*“ (1952).

Man beachte nun: Da im triklinen Fall z. B. $b_1 \neq b_2$ sein *kann*, ist es möglich, daß alle vier Al z. B. die 4-zählige Punktlage B_2 besetzen, während die zwölf Si in A_1 , A_2 und B_1 lokalisiert sind. Bei trikliner Symmetrie ist also eine „ideale Ordnung“ der Al in der Weise *möglich*, daß die Al *eine* Punktlage *vollständig* besetzen, d. h. daß jedes Al die gleiche Umgebung hat wie jedes andere Al. Strukturtheoretisch gibt es also unter anderem Al/Si-Verteilungs-Fälle, wie sie in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Beschränken wir uns zunächst auf eine Diskussion solcher Zustände, die unter Gleichgewichtsbedingungen möglich sind, so muß hierzu folgendes bemerkt werden: Der Fall (1) wird niemals *exakt* realisierbar sein, da die Punktlagen A und B „unterscheidbar“ sind. Es wird daher niemals a exakt gleich b werden, auch nicht bei höchsten Temperaturen. Der Fall (3) wird ebenfalls niemals exakt realisiert werden, da, bevor $a \rightarrow 0$ erreicht wird, ein monokliner Sanidin des Falles (2) in einen triklinen Mikroklin des Falles (5) übergehen wird mit $a_1 \approx a_2$, $b_1 \approx b_2$ und $a_1 + a_2 < b_1 + b_2$. Auch wird der Fall (4) niemals exakt erreicht

Tabelle 1

a , b , a_1 usw. bedeuten die Wahrscheinlichkeiten der Al-Ionen, auf Plätzen der Punktlagen A , B , A_1 usw. angetroffen zu werden.

1. $a = b$	}	monoklin
2. $a \neq b$		
3. $a = 0$; $b = 0,5$	}	mit $a + b = 0,5$
4. $a_1 = a_2 = b_1 = b_2$		
5. $a_1 \neq a_2 \neq b_1 \neq b_2$	}	triklin mit $a_1 - a_2 - b_1 - b_2 = 1$
6. $a_1 = a_2 = b_1 = 0$; $b_2 = 1$		

werden können aus analogen Gründen, welche den Fall (1) nicht exakt realisierbar machen. Vom Fall 6 wird man erwarten, daß er exakt erst beim absoluten Nullpunkt erreicht werden sollte, und daß der Annäherung an diesen Grenzfall die Platzwechselträgheit von Al und Si bei tiefen Temperaturen entgegenwirken dürfte. Die in der Tab. 1 gesetzten ()-Zeichen sollten also als „angenähert gleich“ gelesen werden.

IV. Al/Si-Verteilungen in K-Feldspäten und Nomenklatur-Vorschläge

Da der Übergang von Fall (1) zu Fall (6) offenbar das Analogon zu einer Entmischung ist (die sich vielleicht als „partielle Struktur-Entmischung“ bezeichnen ließe), wird man für die Veränderung der

Größen a und b , bzw. a_1 , a_2 , b_1 und b_2 in Abhängigkeit von der Temperatur ein ähnliches Verhalten annehmen dürfen, wie es von anderen Entmischungsvorgängen her bekannt ist. Abb.5 zeigt eine entsprechende schematische Skizze, bei welcher die „Topologie“ des Bildes als *wesentlich* angesehen wird, wohingegen die Temperatur-Zuordnungen willkürlich gewählt wurden, allerdings möglichst im

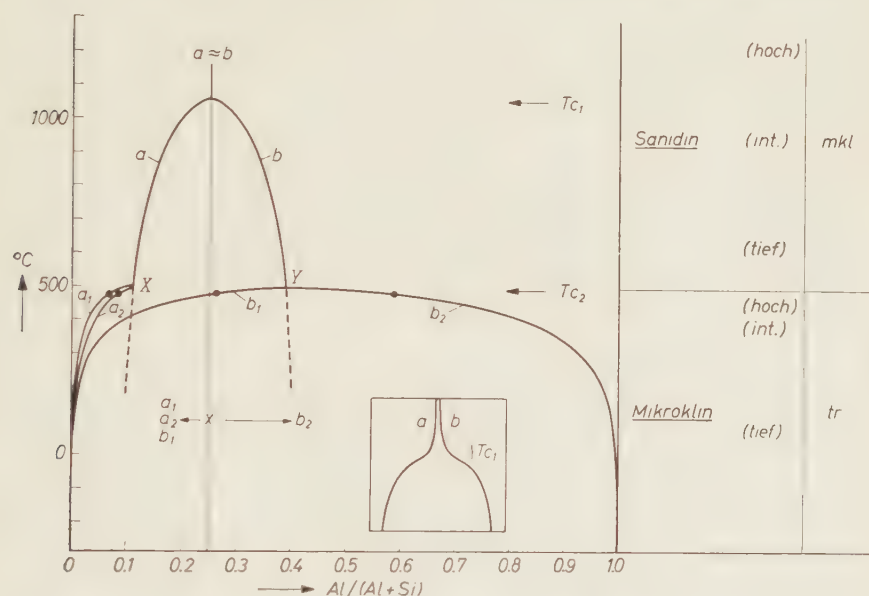


Abb. 5. Schematische Skizze der Al/Si-Verteilungen für KAlSi_3O_8 unter Gleichgewichtsbedingungen als Funktion der Temperatur. Die Kurven a , b , a_1 usw. repräsentieren die Wahrscheinlichkeiten, Al in den Punkten der Punktlagen A , B , A_1 usw. anzutreffen. Die kleine eingesetzte Figur soll darauf aufmerksam machen, daß auch bei höchsten Temperaturen $a \neq b$ sein muß. (Es dürfte theoretisch möglich - praktisch aber uninteressant - sein, T_{c1} durch einen 2. Differentialquotienten genauer zu definieren.) Der rechte Teil der Abbildung gibt einen Benennungsvorschlag. — Im übrigen vgl. den Text

Hinblick auf eine Anpassung an heute bereits mögliche Interpretationen von Feldbeobachtungen oder Laboratoriumsexperimenten. Die ausgezogenen Kurven sollen Gleichgewichtszuständen entsprechen. Bezüglich der gestrichelten Fortsetzungen der Kurven a und b sowie der von dem Punkte x aus nach a_1 , a_2 , b_1 und b_2 weisenden Pfeile siehe die Diskussionen unten bei der Behandlung von Ungleichgewichtszuständen.

Die Temperaturen T_{c_1} und T_{c_2} werden als „kritische“ behandelt. Bei T_{c_1} „entmischt“ der praktisch völlig ungeordnete Sanidin unter Erhaltung monokliner Symmetrie in partiell geordneten Sanidin, bei T_{c_2} „entmischt“ der partiell geordnete Sanidin unter Übergang in triklone Symmetrie in die Mikroklinphase, die zunächst noch relativ ungeordnet ist, aber mit sinkender Temperatur immer geordneter wird. Die kleinen Kreise geben an, welche $a_{1,2}$ - und $b_{1,2}$ -Werte von BAILEY und TAYLOR (1955) auf Grund von GO_4 -Tetraeder-Größen aus einer O-Lagen-Bestimmung eines intermediären Mikroklin abgeleitet wurden. Es ist bemerkenswert, wie zwanglos sich auf Grund dieser Betrachtungsweise solche zunächst sehr seltsam erscheinenden Werte deuten lassen. Die rechte Seite der Abb. 5 gibt Unterteilungsmöglichkeiten der Sanidin- und Mikroklin-Phasen in qualitativer Weise. Die Übergänge sind fließend, und unsere heutigen Kenntnisse, insbesondere der optischen Eigenschaften der Sanidine als Funktion der Temperatur reichen nicht aus, detailliertere Vorschläge zu machen.

Die diagrammatische Darstellung der Abb. 5 läßt weiterhin erkennen, mit welcher Fülle von Al-Si-Verteilungen man zu rechnen hat, wenn man in Betracht zieht, daß die meisten K-Feldspäte ungeordneter gewachsen sind, als den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen würde bzw. daß die Feldspäte nach ihrer Bildung derart schnell (im geologischen Sinne) abgekühlt wurden, daß man sie als „abgeschreckt“ zu betrachten hat (LAVES, 1950, 1952; GOLDSMITH, 1953; GOLDSMITH und LAVES, 1954). Es müssen dann im Laufe geologischer Zeiten Al-Si-Verteilungen durchlaufen werden bzw. durchlaufen worden sein, die bei keiner Temperatur als Gleichgewichtszustände möglich sind.

Nehmen wir im Extremfall an, ein Feldspat sei bei tiefer Temperatur (z. B. 100°C) derart schnell gewachsen, daß er den Zustand des Sanidin (hoch) habe (siehe Punkt x der Abb. 5). Er wird dann die Tendenz haben, alles Al in Richtung des Pfeiles b_2 zu verschieben, während die Si in Richtung des Pfeiles a_1 , a_2 , b_1 wandern sollten, um den bei der Temperatur 100°C stabilen Mikroklin-Zustand „direkt“ zu erreichen. Alle durchlaufenen Zustände entsprechen dann „bei keiner Temperatur stabilen“ Zuständen. Umgekehrt werden Mikrokline, die im Laboratorium bei hoher Temperatur in Sanidin übergeführt werden, andere — mehr oder weniger ähnliche — „bei keiner Temperatur stabile“ Zustände durchlaufen müssen (HAFNER und LAVES, 1957).

Die sich hieraus ergebende Mannigfaltigkeit von bei keiner Temperatur stabilen Zuständen ist so groß, daß man sich nicht zu wundern braucht über die Variationsbreite verschiedener Eigenschaften, insbesondere der optischen, wie sie z.B. beim Adular (siehe CHAISSON, 1950; BAMBAUER und LAVES, 1960) angetroffen wird.

Die Situation wird weiterhin dadurch kompliziert, daß im allgemeinen die Transformation des monoklinen Sanidins in den triklinen Mikroklin nicht „einkristallin“, sondern unter polysynthetischer Verzwillingung nach Albit- und Periklin-Gesetz erfolgt. Wie deutlich dann in den zu durchlaufenden intermediären Phasen der triklone Charakter solchen Materials beobachtet werden kann, hängt natürlich von verschiedenen Faktoren ab, insbesondere von der Größe der in Zwillingsorientierung befindlichen Domänen und von deren „Triklinität“ bzw. von deren Al/Si-Verteilungszustand (LAVES, 1950, 1952; GOLDSMITH und LAVES, 1954). Wegen des notwendigerweise praktisch kontinuierlichen Ablaufs dieser diffusiven Transformation ist leicht einzusehen, daß der Übergang eines exakt monoklinen Sanidins in einen Mikroklin, welcher im Polarisationsmikroskop bereits deutlich Kreuzgitter-Verzwillingung erkennen läßt, eine ganze Skala von Zwischenzuständen durchlaufen haben muß. Von welchem Stadium an es dann möglich ist, die triklone Symmetrie der Domänen nachzuweisen, ist mehr eine Frage der Untersuchungsmethodik und der Instrumentengüte als eine solche prinzipieller Natur. Es läßt sich also leicht einsehen, daß es optisch monoklin „scheinende“ K-Feldspäte geben muß, welche der Mallardschen Hypothese folgend aufgebaut sind. Die Existenz solchen Materials wurde in mehreren Arbeiten als häufig nachgewiesen und sei daher „gewöhnlicher Orthoklas“ genannt („common orthoclase“ nach LAVES, 1950 und 1952; GOLDSMITH und LAVES, 1954).

Bezüglich einer Nomenklatur der K-Feldspäte dürfte es zweckmäßig sein, solchen Zuständen, die bei irgend einer Temperatur stabil auftreten können (hier kurz „stabile Phasen“ genannt), besondere Haupt-Namen zuzuweisen, möglichst natürlich unter Verwendung solcher, die sich bereits eingebürgert haben. Es wird daher vorgeschlagen:

Stabile Phasen

Sanidin = stabile monokline Hochtemperaturform des KAlSi_3O_8 mit Al/Si-Verteilungen, wie in Abb.5 durch ausgezogene Linien schematisch dargestellt (in dem Teil oberhalb T_{c_2} , welche Temperatur

mehr oder weniger willkürlich als charakteristisch angenommen wurde). Zusätze wie (hoch), (intermediär), (tief) geben die Möglichkeit qualitativer Differenzierung.

Mikroclin = stabile triklone Tieftemperaturform des KAlSi_3O_8 mit Al/Si-Verteilungen, wie in Abb. 5 durch ausgezogene Linien unterhalb T_{c_2} dargestellt. Zusätze (hoch), (intermediär), (tief) wie bei Sanidin.

Metastabile Phasen

Meta-Sanidin: Es mag vielleicht möglich sein, daß sich gelegentlich bei Temperaturen unter T_{c_2} monokline K-Feldspäte bilden mit a - und b -Werten, die stabil nicht möglich sind und ihren Platz in Abb. 5 auf den gestrichelten Verlängerungen haben würden. Zur Charakterisierung solcher hypothetischer Fälle sei der Name Meta-Sanidin vorgesehen.

Unstabile Phasen

K-Feldspäte, welche entweder unterhalb T_{c_2} als Sanidine wuchsen [infolge relativ schnellen Wachstums — z.B. wohl die meisten „Adulare“ (vgl. LAVES, 1950 und 1952, sowie BAMBAUER und LAVES, 1960), und viele autigene Feldspäte (vgl. BASKIN, 1955)], oder relativ schnell [ohne Veränderung der Beziehung $a - b = 0,5$ (vgl. Tab. 1)] auf Temperaturen unterhalb T_{c_2} gebracht wurden, sollten sich in Mikroclin umwandeln. Falls sie das tun, ist zu erwarten, daß die Punktlagen A und B in A_1 , A_2 und B_1 , B_2 aufspalten, mit a_1 -, a_2 -, b_1 -, b_2 -Werten, deren Veränderungstendenz in Abb. 5 von x ausgehend durch Pfeile charakterisiert wurde. Die dabei durchlaufenen Zustände sind zwar triklin, sollten aber nach obigem Vorschlag nicht kurz „Mikroclin“ genannt werden, da sie bei keiner Temperatur stabil sind. Es wird vorgeschlagen, solche Zustände je nachdem sie mehr Sanidin-artig oder mehr Mikroclin-artig sind, „mikrocliniger pseudo-Sanidin“ oder „sanidiniger Mikroclin“ zu nennen. Über die Zweckmäßigkeit dieser Ausdrücke siehe BAMBAUER und LAVES (1960). — Nach dieser Definition im Prinzip gleiche (in der speziellen Al/Si-Verteilung aber durchaus verschieden mögliche) Zustände sind zu erwarten, wenn sich Mikroclin oberhalb T_{c_2} durch Wärmebehandlung im Laboratorium (oder auch in der Natur) in Richtung des Sanidins umwandelt. Siehe dazu die Diskussion bei HAFNER und LAVES (1957).

Durch die vorstehend definierten Namen: Sanidin, Mikroclin, Meta-Sanidin, mikrocliniger pseudo-Sanidin und sanidiniger Mikroclin lassen sich die zu erwartenden „Phasen“-Zustände kennzeichnen. Diejenigen dieser Zustände, welche triklin sind, liegen oft nicht in

homogener, einkristalliner Form vor, sondern submikroskopisch verzwillingt im Sinne MALLARD's (1876). Ist die Verzwillingung „ausgeglichen“ (SCHNEIDER 1957), so resultiert monokline Optik: „Gewöhnlicher Orthoklas“. Falls sie nicht ausgeglichen ist (daß solche Fälle existieren, wurde 1950 mitgeteilt), resultiert trikliner Optik. Solches Material könnte dann z. B. genannt werden: „Gewöhnlicher Orthoklas, unausgeglichen“. Falls es möglich ist (z. B. röntgenographisch) festzustellen, was für „Phasen“ die submikroskopischen Domänen sind, könnte das natürlich zusätzlich mitgeteilt werden.

V. Al/Si-Verteilungen in Na-Feldspäten und Nomenklatur-Vorschläge

Da die (Al - O)- und (Si - O)-Bindungen in den Alkalifeldspäten die weitaus stärksten sind, ist zu erwarten, daß sich die Polymorphie-Beziehungen auf der Na-Seite in ähnlicher Weise darstellen lassen sollten wie es für die K-Seite durch die Abb. 5 geschehen ist. (Wie dies möglich ist, wird Abb. 7 zeigen.) Wie jedoch bereits TAYLOR (1933) bemerkte, ist der Einfluß der verschiedenen Größen von K und Na nicht vernachlässigbar. Er erklärte seinerzeit die Tatsache, daß Sanidin monoklin und Albit triklin ist, damit, daß die größeren K-Ionen ($R = 1.3$) den Hohlraum des GO_2 -Gitters besser ausfüllen würden als die kleineren Na-Ionen ($R = 1.0$). Daher würde im K-Feldspat monokline Symmetrie begünstigt werden, im Na-Feldspat hingegen würde die Struktur zu trikliner Symmetrie „zusammenbrechen“ („collapse“), um sich dem kleineren Na besser anpassen zu können. Wir wissen zwar heute, daß dieser Vergleich nicht ganz berechtigt war, denn der bei Raumtemperatur instabile Zustand des Sanidins darf nicht mit dem stabilen Zustand des Albits verglichen werden (eigentlich hätte Mikroklin mit Albit verglichen werden müssen), aber dennoch dürfte der seinerzeit von Taylor geäußerte Gedanke im Prinzip richtig sein und sich mit Erfolg dazu verwenden lassen, gewisse Symmetrieunterschiede der K- und Na-Feldspäte zu deuten, wie die folgenden Betrachtungen zeigen werden:

1. BOWEN und TUTTLE (1950) fanden, daß synthetisches KAlSi_3O_8 und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ eine anscheinend lückenlose Mischkristallserie von kontinuierlich sich ändernden Pulverdiagrammen bilden, daß aber optisch monokline Symmetrie auf der K-Seite vorlag, optisch triklin hingegen auf der Na-Seite. LAVES und CHAISSON (1950) bestimmten die Gitterwinkel dieses triklinen Na-Materials, welches von BOWEN und TUTTLE (1950) „high-albite“ und von LAVES (1952) „analbite“ genannt wurde. Aus dem Vergleich der Gitterwinkel von Sanidin—Mikroklin

einerseits und Analbit — Albit andererseits konnte vermutet werden, daß die Al/Si-Verteilungen in den GeO_2 -Gerüsten des Sanidins und Analbites einerseits und in den Gerüsten von Mikroklin und Albit andererseits identisch sein müßten. Letzteres wurde experimentell dadurch bewiesen, daß aus Albit Mikroklin gemacht werden kann, wenn man durch Ionenaustausch das Na des Albites durch K ersetzt (LAVES, 1951). 2. LAVES (1952) und MACKENZIE (1952) fanden unabhängig voneinander, daß die Obliquität (= Abweichung von trikliner Symmetrie; nach FRIEDEL 1926, p. 436) des Analbites kontinuierlich mit steigendem K-Gehalt oder (bzw. und) mit steigender Temperatur abnimmt. Die Obliquität = 0 (also monokline Symmetrie) wurde gefunden mit etwa 35 Mol.-% KAlSi_3O_8 bei Raumtemperatur und mit 0 Mol.-% KAlSi_3O_8 bei etwa 1000°C . 3. Vergleicht man also bei gleichen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) bezüglich der Al/Si-Verteilung gleiche Zustände mit *variablem* K/Na-Verhältnis, so gilt die Taylorsche These: Die Obliquität steigt mit dem Na-Gehalt:

Analbit ($\alpha^* = 86^\circ 02'$, $\gamma^* = 88^\circ 15'$) ist obliquer als Sanidin ($\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$),

Albit ($\alpha^* = 86^\circ 22'$, $\gamma^* = 90^\circ 30'$) ist obliquer als Mikroklin ($\alpha^* = 90^\circ 25'$, $\gamma^* = 92^\circ 16'$).

Vergleicht man andererseits aber bei *variablen* Temperaturen Zustände mit *gleichem* K/Na-Verhältnis, so gilt die bekannte Regel, daß höhere Temperatur eine höhere Symmetrie begünstigt:

Analbit strebt kontinuierlich, *ohne* Änderung des K/Na-Verhältnisses und *ohne* Änderung der Al/Si-Verteilung, mit steigender Temperatur monokliner Symmetrie zu und erreicht durch *displacive transformation* den monoklinen Monalbit-Zustand.

Albit und Mikroklin streben bei steigender Temperatur *mit* Änderung der Al/Si-Verteilung durch *diffusive transformation* den monoklinen Zuständen Monalbit und Sanidin zu (LAVES, 1952; dort noch statt Monalbit die Bezeichnung Barbierit gewählt).

Abb. 6 zeigt die vorstehenden Beziehungen in einer schematischen Skizze.

Die Vorgänge, welche in dieser Skizze dem linken Pfeil entsprechen (Sanidin \rightarrow Mikroklin), sind in Abb. 5 detailliert dargestellt. Analoge Überlegungen, unter Berücksichtigung der Taylorschen These vom Einfluß der K/Na-Größendifferenz, und heutige Kenntnisse über die $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Phasen machen es möglich, in Abb. 7 eine im Prinzip für richtig erachtete Skizze zu entwerfen, welche dem rechten Pfeil der

Abb. 6 (Monalbit \rightarrow Albit) entspricht. Abb. 7 wurde der Abb. 5 *topologisch identisch*, bezüglich des speziellen Kurvenverlaufs hingegen nur *ähnlich* gezeichnet.

Die topologisch ausgezeichneten Punkte X und Y der Abb. 5 sind in Abb. 7 nach der höheren Temperatur $T_{M/A}$ gerückt, bei welcher der Monalbit (int.) *unter Gleichgewichtsbedingungen* in Albit (hoch) übergeht. Die Temperatur $T_{M/A}$ ist zwar noch nicht bekannt, kann aber durch eine vernünftigt erscheinende Interpretation von in der Literatur (MACKENZIE, 1952) vorliegenden Daten abgeschätzt werden. Dazu ist aber zunächst notwendig, die gegenseitigen Beziehungen der beiden grundlegend verschiedenen Transformationsmechanismen gegen-

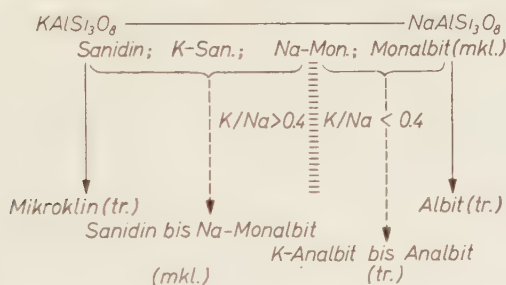


Abb. 6. \downarrow bedeutet langsame Abkühlung unter Gleichgewichtsbedingungen unter Veränderung der Al/Si-Verteilung (diffuse Transformation). \downarrow bedeutet schnelle Abkühlung *ohne* Veränderung der Al/Si-Verteilung. Auf der Na-Seite kann damit eine „displacive transformation“ verbunden sein, braucht es aber nicht (siehe den Text).

einander abzuklären, welche auf der Na-Seite als Funktion der Abkühlung miteinander konkurrieren: nämlich die *diffusive* und die *displacive Transformation*.

Es ist offenbar, daß es möglich sein muß, durch sehr langsames Abkühlen eines ungeordneten Monalbites unter Gleichgewichtsbedingungen, d. h. also langsam genug, daß sich bei jeder Temperatur die stabile Al/Si-Verteilung einstellen kann, zu dem bei tiefer Temperatur stabilen, geordneten Albit zu gelangen. (Daß ein Menschenleben zu kurz sein dürfte, diesen Vorgang im Laboratorium durchzuführen, ändert nichts an der prinzipiellen Möglichkeit, z. B. während geologischer Zeiten.) Hierbei würde dann lediglich die diffusive Transformation eine Rolle spielen. Unterhalb $T_{M/A}$ müßten dann die Punktlagen A in A₁, A₂ und B in B₁, B₂ aufspalten. Dabei muß die Al/Si-Verteilung eine solche werden, daß das GO_2 -Gerüst nur noch

triklin sein kann. *Dicht unterhalb* $T_{M/A}$ werden die Gitterwinkel α^* , γ^* zwar $\approx 90^\circ$, aber nicht $= 90^\circ$ sein. Es wird aber nicht möglich sein, ein solches Gitter ohne rückläufige (und Zeit brauchende) diffusive Transformation durch Erhitzen mit Hilfe einer displaciven Transformation monoklin zu machen.

Die Verhältnisse werden grundlegend anders sein für ein ebenfalls zwar pseudomonoklines Material mit α^* , $\gamma^* \approx 90^\circ$, welches aber aus einem bei $(T_{M/A} + x)^\circ\text{C}$ monoklin stabilen Material durch Abkühlen

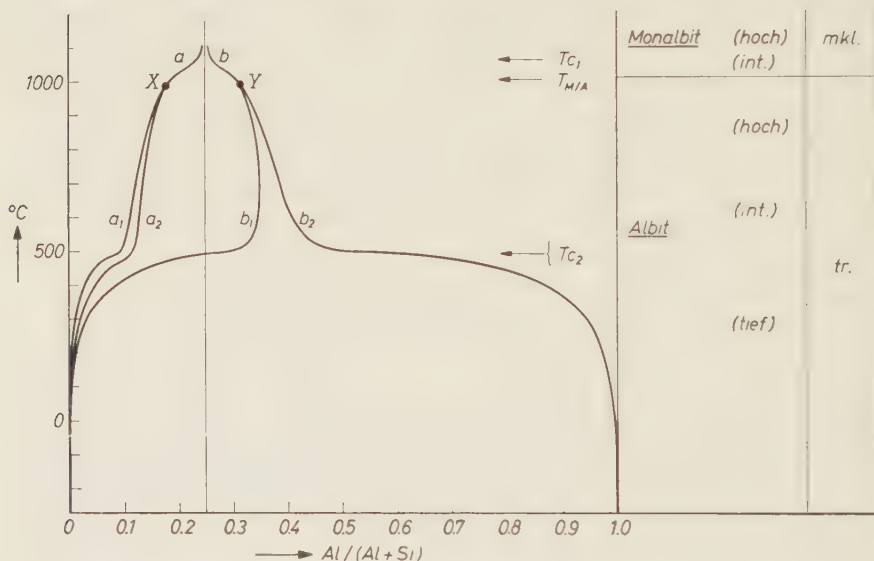


Abb. 7. Schematische Skizze der Al/Si-Verteilungen für $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ unter Gleichgewichtsbedingungen als Funktion der Temperatur. Die Kurven a , b , a_1 usw. repräsentieren die Wahrscheinlichkeiten, Al in den Punkten der Punktlagen A , B , A_1 usw. antreffen zu können. Man vergleiche dazu Abb. 5 und beachte die topologische Identität. In den Punkten X und Y spalten die a und b in a_1 , a_2 und b_1 , b_2 auf, aber die Punkte X und Y liegen bei höheren Temperaturen. Abb. 5 und 7 repräsentieren zwei Grenzfälle für den reinen K- und den reinen Na-Feldspat. Für die chemisch intermediären Alkalifeldspäte ist ein kontinuierlicher Übergang der Abb. 5 in Abb. 7 möglich, wobei die Lage der Punkte X und Y sich kontinuierlich von etwa 500°C bis etwa 1000°C verschieben muß. Während die genaue „Form“ der Kurven nicht bekannt ist, dürfte die hier schematisch skizzierte den wahren Verhältnissen recht nahe kommen. Vgl. die Diskussion im Text. Eine genaue Ermittlung des Kurvenverlaufs dürfte sehr zeitraubend sein. Es müßten die Elektronendichten vieler intermediärer Glieder mit einer noch viel höheren Genauigkeit bestimmt werden als sie BAILEY und

Fortsetzung der Bildunterschrift Seite 281

auf eine Temperatur $(T_{M/A} - y)^{\circ}\text{C}$ triklin erhalten wurde infolge einer displaciven Transformation bei $T_{\text{displ.}}$ (mit $T_{M/A} > T_{\text{displ.}} > T_{M/A} - y$), d.h. also durch eine Abkühlung derart schnell, daß sich nicht durch Änderung der Al/Si-Verteilung der bei $(T_{M/A} - y)^{\circ}\text{C}$ stabile Zustand einstellen konnte. Solches Material kann ohne weiteres durch Erhitzen wieder in den exakt monoklinen Zustand überführt werden. Man sieht leicht ein, daß $T_{\text{displ.}} < T_{M/A}$ und eine Funktion von x sein muß. Und zwar ist $T_{\text{displ.}}$ um so niedriger zu erwarten, je größer die Al-Unordnung, also je größer x ist. Oder mit anderen Worten: Je ungeordneter der Monalbit ist, um so größer sollte der Temperaturbereich sein, in welchem solches Material bei Abkühlung monoklin bleibt, d.h. bei um so tieferen Temperaturen erst wird die displacive Transformation in die triklone Symmetrie einsetzen.

Je kleiner x wird, um so bedeutungsloser wird für praktische Zwecke die Unterscheidung von displaciver und diffusiver Transformation. Im Grenzfall $x = 0$ ist für den entsprechenden Monalbit $T_{\text{displ.}} = T_{M/A}$. Er wird mit sinkender Temperatur — wenn schnell genug, daß keine Änderung der Al/Si-Verteilung eintreten kann — als *Analbit* kontinuierlich obliquer werden und sich bei Raumtemperatur den triklinen Werten nähern, wie sie auf S. 551 der Arbeit von Laves (1952) gegeben wurden ($\alpha^* \approx 86,0^{\circ}$; $\gamma^* \approx 88,3^{\circ}$). Andererseits dürfte kein Zweifel bestehen, daß sich ein Albit (hoch), der bei $(T_{M/A} - y)^{\circ}\text{C}$ mit y beliebig klein aber $\neq 0$ *triklin stabil* ist, beim Abkühlen sehr ähnlich dem vorgenannten Monalbit verhält. Seine Gitterwinkel α^* , $\gamma^* \approx 90^{\circ}$, aber $\neq 90^{\circ}$, werden sich bei Raumtemperatur ebenfalls

TAYLOR (1955) für einen intermediären Mikroclin, und FERGUSON, TRAILL und TAYLOR (1958) für einen Albit und für ein $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, welches wahrscheinlich ein relativ intermediär geordneter bzw. ungeordneter Analbit war, erreichen. Man müßte sich weiterhin davon überzeugen, daß das zu untersuchende Material ein stabil mögliches ist oder nicht. Dies würde besonders bei solchen Gliedern, welche bei mittleren und tiefen Temperaturen stabil sind, einen bezüglich Zeit großen experimentellen Aufwand erfordern. Und auch wenn man all die Elektronendichten hätte, dürfte die theoretische Ausdeutung in bezug auf die wirklich vorliegende Al/Si-Verteilung noch mit vielen Fehlern prinzipieller Natur behaftet sein. Man muß sich also zunächst mit der Erkenntnis begnügen, daß es eine große Anzahl intermediärer Al/Si-Verteilungen geben wird, die *im Prinzip* durch Diagramme der Art der Abb. 5 und 7 dargestellt werden können. Die rechte Seite der Abb. 7 gibt einen Benennungsvorschlag. — Man beachte, daß in diesem Diagramm der *Analbit* nicht vorkommt, da er bei allen Temperaturen unstabil ist und nur unter Ungleichgewichtsbedingungen aus dem Monalbit bei Abkühlung infolge von displaciver Transformation hervorgeht. Vgl. dazu den Text und Abb. 8.

den Werten $\alpha^* \approx 86,0$ und $\gamma^* \approx 88,3^\circ$ annähern. Solches Material wird aber bei schnellem Erhitzen zu noch so hohen Temperaturen nicht *exakt* monoklin werden können. In Abb. 8a sind diese Über-

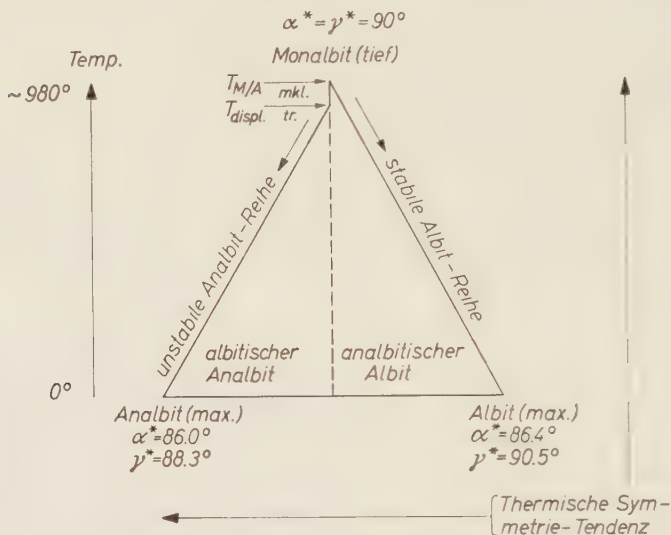


Abb. 8a. Bei schneller Abkühlung des Monalbites wird die linke Seite der „Dreiecks“-Figur durchlaufen, bei langsamer Abkühlung die rechte. Zustände der linken Seite haben ein GO_2 -Gerüst mit einer Al/Si-Verteilung, welche gleich derjenigen ist, die dem Monalbit der oberen Ecke zukommt. Sie können durch schnelles Erhitzen monoklin gemacht werden. Zustände der rechten Seite haben die bei der betreffenden Temperatur unter Gleichgewichtsbedingungen größtmöglichen Ordnungsgrade. Sie können also durch schnelles Erhitzen nicht monoklin gemacht werden. Letzteres gilt auch für Zustände, die den Punkten innerhalb des Dreiecks entsprechen. Diese haben Ordnungsgrade, welche sich bei intermediären Abkühlungsgeschwindigkeiten ergeben mit mehr oder weniger gleichzeitig konkurrierenden Anteilen von displacivem und diffusivem Transformations-Mechanismus. — Namen für Zustände dieser Art sind in das Dreieck eingetragen. — Zustände, welche durch Punkte im oberen Teil des Dreiecks und auf dem oberen Teil seiner rechten Seite repräsentiert werden, sollten eine stärkere Neigung haben, bei Temperatur-Änderungen ihre Obliquität zu ändern in dem Sinne, daß diese Neigung um so deutlicher wird und monokline Symmetrie um so näher erreicht wird, je höher und je weiter links der repräsentierende Punkt im Diagramm liegt. Man kann also von einer „thermischen Symmetrie-Tendenz“ sprechen, deren Richtung durch die Pfeile der rechten Abbildungsseite repräsentiert ist. Vgl. dazu den Text. — Man bedenke, daß dieses Diagramm *nur* für *einen* Monalbit(tief)-Zustand als obere Ecke gilt. Eigentlich müßte eine kontinuierliche Serie solcher Figuren gezeichnet werden. Einen Extremfall zeigt Abb. 8b für den bei Raumtemperatur erhaltbaren Monalbit-(hoch)-Zustand (Brown, 1960).

legungen diagrammatisch zusammengefaßt, unter der Annahme, daß für reines $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $T_{\text{displ.}} < T_{\text{M/A}}^1$.

Als praktisch wichtigste Ergebnisse dieser Überlegungen wollen wir festhalten: 1. Material, welches unterhalb $T_{\text{M/A}}$ langsam genug kristallisierte, daß es einen Al/Si-Zustand ausbilden konnte, der durch einen Punkt im Innern des Dreiecks der Abb. 8a (unstabil) oder seiner rechten Seite (stabil) dargestellt wird, kann bei schneller Erhitzung monokline Symmetrie höchstens annähern, aber nie erreichen. 2. Monalbite können verschiedene $T_{\text{displ.}}$ haben, je nach ihrem Al-

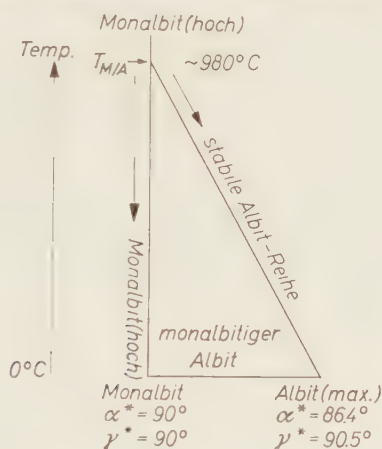


Abb. 8b. Siehe die Legende bei Abb. 8a

Ordnungsgrad. Je höher die Unordnung, desto niedriger ist $T_{\text{displ.}}$; $T_{\text{displ.}}$ kann höchstens gleich $T_{\text{M/A}}$ werden. [Um die Gesamtheit aller möglichen unstabilen Zustände zu erfassen, müßte man also eine große Anzahl von Dreiecken der Art 8a zeichnen. Ein weiterer (Extrem-)Fall wurde in Abb. 8b wiedergegeben.]

Es gibt einige von MACKENZIE (1952) publizierte Angaben über das Umwandungsverhalten synthetischen, bei verschiedenen Temperaturen hergestellten, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Materials, welche durch vorstehende Punkte 1. und 2. einerseits eine befriedigende Erklärung erhalten und andererseits dazu geeignet sind, die Temperatur $T_{\text{M/A}}$ abzuschätzen. Tab. 2 gibt MACKENZIES Werte, von denen jedoch für

¹ Die Differenz $T_{\text{M/A}} - T_{\text{displ.}}$ sollte mit steigendem K-Gehalt wachsen. Ob sie bei reinem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ den Wert Null erreicht, ist unbekannt. Aus MACKENZIES Daten (1952) kann aber geschlossen werden (siehe unten), daß die Differenz dem Wert Null sehr nahe kommt.

Tabelle 2. *Temperaturen der displaciven Transformation* (MACKENZIE, 1952). $T_{\text{displ.}}$, extrapoliert aus Kurven „flacher“ oder „steiler“ Neigung. Flache Neigung spricht für Annäherung an monokline Symmetrie, steile Neigung für Erreichbarkeit monokliner Symmetrie beim Aufheizen

Nr.	Herstellungsart	MACKENZIE (1952)	Neigung	$T_{\text{displ.}}$
1	hydrothermal, 700°C	Fig. 4b, p. 335	flach	~ 1150°C
2	hydrothermal, 800°C	Fig. 4b, p. 335	flach	~ 1150°C
3	hydrothermal, 950°C	Fig. 4b, p. 335	steil	980°C
4	hydrothermal, 1025°C	Fig. 4b, p. 335	steil	960°C
5	„dry“ (extrapoliert)	Fig. 4b, p. 335	steil	920°C
6	hydroth. krist. bei 800°C 3 Tage erhitzt 1030°C	Fig. 4a, p. 334	flach	~ 1150°C
7	5 Tage erhitzt 1030°C		flach	~ 1120°C
8	7 Tage erhitzt 1080°C		steil	980°C
9	nat. Albit, 10 Wochen 1055°		flach bis steil	960°C

eine nähere Diskussion nur die Nummern 1 bis 5 berücksichtigt werden sollen, da bei den Nummern 6 bis 9 die Erhitzungszeiten zur Herbeiführung des Gleichgewichtszustandes vielleicht nicht lang genug gewesen sind.

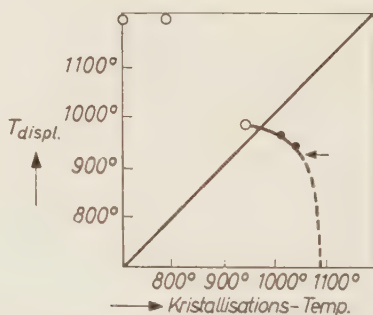


Abb. 9. Diagramm zur Abschätzung von $T_{M/A}$ (= Schnittpunkt der Kurve mit der Winkelhalbierenden). Werte 1 bis 5 der Tab. 2 wurden verwendet. Vgl. den Text

Trägt man die $T_{\text{displ.}}$ -Werte der Präparate 1 bis 5 als Funktion der Kristallisationstemperatur auf (Abb. 9), so läßt sich durch sie eine Kurve legen. [Die gestrichelte Verlängerung wurde auf Grund der Feststellung von BROWN (1959) gezeichnet, nach welchem es gelingt, durch sehr langes Tempern sehr dicht am Schmelzpunkt $T_{\text{displ.}}$ bis auf -70°C herunterzudrücken. Es wird dabei angenommen, daß dieser Temperatureffekt vorwiegend auf Erhöhung der Al-Unordnung zurückzuführen ist, und nicht auf Änderung der chemischen Zusammensetzung — z.B. Verlust von Na_2O oder von natürlichen Ver-

unreinigungen, etwa OH oder H_2O — was aber wohl noch nachgeprüft werden müßte.] Nach den Überlegungen des vorigen Absatzes müßte sich dann im Prinzip die gesuchte $T_{M/A}$ als derjenige Punkt auf der Kurve ergeben, für welchen $T_{displ.} \approx$ Kristallisationstemperatur ist. Diese — sicherlich sehr rohe — Abschätzung führt auf $T_{M/A} = 980^\circ$. Dieser derart gefundene Wert ist als *Minimalwert* anzusehen, denn es könnte ja sein, daß die Proben 2 bis 4 der Tab. 2 ungeordneter gewesen wären als ihrer Kristallisationstemperatur entsprechen würde, und daß sie deswegen eine zu niedrige $T_{displ.}$ gezeigt haben würden. Andererseits muß zwischen 980° und dem Schmelzpunkt (etwa $1100^\circ C$) eine reelle $T_{M/A}$ -Temperatur existieren, nachdem Untersuchungen BASKINS (1956) und SCHNEIDERS (1957) die Ausbildung idealer „Mikroklin-Verzwilligung“ durch langfristige Erhitzung natürlichen Albites zwischen 1000° und $1100^\circ C$ nachgewiesen haben, was als eindeutiger Beweis für die Existenz einer monoklinen Hochtemperaturform des $NaAlSi_3O_8$ angesehen werden kann. [Bezüglich der Ergebnisse MACKENZIES (1952) mußte man ja immer noch damit rechnen, daß die von ihm „monoklin“ interpretierten Röntgendaten in Wirklichkeit von einem nur sehr angenähert monokline Symmetrie habenden Material gewonnen wurden, wie es z. B. für die Proben 1 und 2 der Tab. 2 zutreffen dürfte, für welche MACKENZIE $1180^\circ C$ als diejenige Temperatur extrapolierte, bei welcher beim Erhitzen die monokline Symmetrie vollständig erreicht sein sollte.]

Entsprechend der seit 1952 vertretenen Auffassung der prinzipiellen Ähnlichkeit von K-Seite und Na-Seite der Alkalifeldspäte in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Al/Si-Verteilung wurde Abb. 7 „ähnlich“ gezeichnet wie Abb. 5. Wie die Kurven „wirklich“ verlaufen, läßt sich natürlich zur Zeit nicht sagen, aber das gegebene Schema dürfte den wahren Verhältnissen recht nahe kommen. Hier sollte lediglich das Prinzipielle an Hand eines topologisch sicherlich richtigen Schemas dargestellt werden, um einerseits die Mannigfaltigkeit möglicher Feldspatphasen aufzuzeigen, andererseits aber auch eine sinnvolle Nomenklatur zu ermöglichen. Sie ist durch die Abb. 7 und 8 mit den dazugehörigen Legenden genügend erklärt.

VI. Über die Unterschiede des Auftretens der K- und Na-Feldspäte in der Natur

Die vorstehende Betrachtungsweise ist weiterhin vorzüglich dazu geeignet, das in der Natur ja so verschiedenartige Auftreten der K-Feldspäte und der Na-Feldspäte zu verstehen:

1. Während K-Feldspat oft in Mikroklin-Verzwilligung auftritt, sind solche Ausbildungen beim Na-Feldspat praktisch unbekannt. Der Grund ist einfach. K-Feldspat kristallisiert meist in Form von monoklinem Sanidin, entweder stabil oder unstabil. Da Sanidin, wenn auf Raumtemperatur abgekühlt, keine displacive Transformation zeigt (einen Analbit-Zustand gibt es beim K-Feldspat ja nicht), muß die Umwandlung in den bei tiefer Temperatur stabilen Mikroklin in einem monoklinen Medium beginnen, was zu der bekannten ausgeglichenen Verzwilligung (bzw. während eines früheren Stadiums zum „gewöhnlichen Orthoklas“) führt. Wenn Na-Feldspat hingegen unterhalb etwa 1000° stabil mit einem Unordnungsgrad kristallisiert, der etwa demjenigen eines bei gleicher Temperatur kristallisierenden K-Feldspates entspricht, so ist sein Zustand bereits ein trikliner und jede weitere Ordnung wird sich — ohne einen Grund zur Zwillingsbildung — in dem bereits vorgegebenen triklinen Rahmen abspielen. Würde er unter etwa 1000° unstabil derart schnell wachsen, daß sein Unordnungsgrad demjenigen des Monalbites entspricht, so würde er als trikliner Analbit in Erscheinung treten und jede weitere Ordnung wird sich ebenfalls in einem bereits vorgegebenen triklinen Rahmen abspielen. Man sollte im allgemeinen also nur dann beim $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ eine „Mikroklin-Verzwilligung“ erwarten dürfen, wenn es über 1000° im Monalbit-Zustand gewachsen ist oder wenn es nachträglich durch geologische Prozesse auf diese Temperatur gebracht wurde oder wenn es durch besondere Umstände (z. B. sehr schnelles Wachstum) etwa in einem derartigen monoklinen Zustande kristallisierte, wie er durch BROWN (1960) als bei Raumtemperatur noch existenzfähig nachgewiesen wurde.

2. Da die Temperatur $T_{M/A}$ durch K-Gehalte sehr stark herabgesetzt wird, sind „Mikroklin-Verzwilligungen“ von K-haltigem Analbit oder K-Analbit-Albit, hervorgegangen aus K-haltigem Monalbit entweder durch displacive oder durch diffusive oder durch beide Transformationen, durchaus zu erwarten und auch gefunden (LAVES, 1956). Durch nachträgliche Metasomatose könnte dann ein solches feinverzwilligtes Material zu reinem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ geworden sein.

3. Es ist zu erwarten, daß sich die bei tiefer Temperatur stabile Ordnung schneller einstellt, wenn (siehe Punkt 1) bereits wie im Na-Feldspat ein *trikliner* Rahmen vorgegeben ist, als wenn wie im K-Feldspat ein *monokliner* Rahmen vorgegeben ist. Im monoklinen Rahmen kann ja an jeder Stelle des Kristalles die Ordnung im „rechten“ oder im „linken“ Sinne mit gleicher Wahrscheinlichkeit einsetzen.

Die Folge davon ist ein Spannungszustand von sich gegenseitig im entgegengesetzten Sinne beeinflussenden Domänen, welcher auf den Ablauf der Ordnungseinstellung hemmend wirken muß. Dies erklärt (a) die große Häufigkeit eines Zustandes, der oben als „gewöhnlicher Orthoklas“ definiert wurde; (b) daß es einen dem „gewöhnlichen Orthoklas“ entsprechenden Zustand bei den Na-Feldspäten nicht gibt (mit Ausnahme der K-haltigen, vgl. Punkt 2.); und schließlich (c), daß es, verglichen mit der Häufigkeit intermediärer Mikrokline, anscheinend relativ so wenig intermediären Albit gibt. Die letztere Tatsache mag aber auch teilweise dadurch bedingt sein, daß in Erweiterung der oben besprochenen Taylorschen These bei tiefer Temperatur infolge des gegenüber dem K kleineren Na die ordnenden Kräfte stärker sind und daher die Ordnungsgeschwindigkeit größer ist. (Denn stärkere Obliquität hat eine größere Differenzierung der Al,Si-Lagen zur Folge.)

VII. Stabile und instabile Zustandsdiagramme der Alkali-Feldspäte

Nachdem jetzt im Prinzip alle strukturtheoretisch möglichen Alkali-Feldspatzustände besprochen wurden, soweit es sich um Verschiedenheiten der Al/Si-Verteilung im GO_2 -Gerüst handelt; und nachdem durch die Diskussion klar geworden sein sollte, daß die Al/Si-Verteilung im wesentlichen eine Funktion der Temperatur ist und nur in geringer Weise davon beeinflusst wird, ob der Zwischenraum des GO_2 -Gerüsts mit den größeren K- oder den kleineren Na-Ionen angefüllt ist; und nachdem es möglich war, unter Verwendung bestehender Namen die bei den Endgliedern beobachtbaren Zustände im Hinblick auf Al/Si-Verteilung, Stabilität und Symmetrie eindeutig zu definieren und zu benennen [unter gelegentlichen Zusätzen qualitativer Natur wie „hoch“, „intermediär“ und „tief“, um die kontinuierliche Variabilität dieser Zustände zum Ausdruck zu bringen], ist in Abb. 10 eine Skizze der „Topologie“ des stabilen Zustandsdiagrammes der Alkalifeldspäte gegeben. Diese weicht in mehreren Punkten von der 1952, S. 561, gegebenen ab, im wesentlichen bedingt durch die folgenden neueren Erkenntnisse: 1. Nach GOLDSMITH und LAYES (1954) und nach noch unpublizierten Daten dieser Autoren ist die Umwandlungstemperatur Sanidin—Mikroclin eher tiefer (ca. 500°C) anzusetzen, als 1952 auf Grund seinerzeit in der Literatur herrschender Meinungen angenommen wurde. 2. Statt des Namens „Barbierit“ ist jetzt „Monalbit“ gewählt worden. 3. Auf Grund der Angaben von BOWEN und TUTTLE (1950) wurde die monokline Mischkristallreihe

Sanidin–Monalbit seinerzeit nicht bis zur Na-Seite durchgehend angesehen. Seit MACKENZIE (1952) darf man aber vermuten und seit BASKIN (1956) weiß man es (vgl. oben S. 285), daß es monoklines reines $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ gibt. 4. Der Wert von 980°C für die Umwandlungstemperatur Monalbit–Albit wurde erst in dieser Arbeit auf Grund der Daten MACKENZIES (1952) abgeschätzt. 5. Infolge Neudefinition des Begriffes „Analbit“, welche sich auf Grund der systematischen Analyse dieser Arbeit als notwendig erwies, erscheint der „Analbit“ in dem jetzigen stabilen Zustandsdiagramm nicht mehr. (Analbit wurde jetzt als ein bei allen Temperaturen instabiler Zustand trikliner Symmetrie

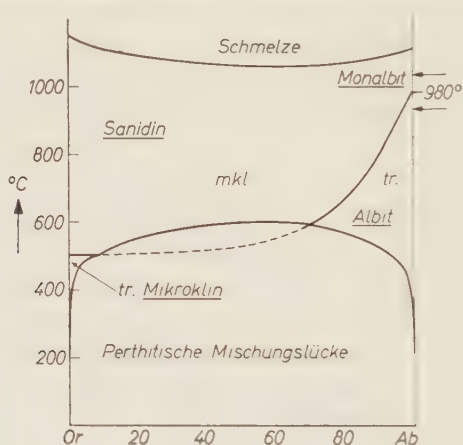


Abb.10. Skizze eines *stabilen* Zustandsdiagrammes, wie es „topologisch“ aussehen muß, unter den plausiblen Voraussetzungen, daß die unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindende Umwandlung Sanidin–Mikroklin bei einer Temperatur eintritt (hier als 500°C angenommen), welche niedriger ist als die maximale Temperatur der für Gleichgewichtsbedingungen geltenden Entmischungskurve (hier als 600°C angenommen), und daß die Neigung der Kurve, bei welcher die diffuse Transformation monoklin \longleftrightarrow triklin eintritt, auf der K-Seite geringer ist als auf der Na-Seite. Für letztere konnte $T_{M/A}$ (Umwandlung Monalbit–Albit) = 980° recht gut (vgl. Text) abgeschätzt werden. Bezüglich der Pfeile bei 930°C und 1050°C (auf der rechten Seite) vgl. die Abb. 11 und 12

definiert, dadurch charakterisiert, daß seine Al/Si-Verteilung monokline Symmetrie zuläßt, welche mit steigender Temperatur durch displacive Transformation auch erreicht wird.)

Die Phasenbeziehungen der Alkalifeldspäte wirklich und im ganzen übersehen zu können, ist deswegen so schwer, weil man eigentlich – wegen der Langsamkeit des Al/Si-Platzwechsels und der damit verbundenen Langsamkeit der Einstellung des Gleichgewichts-

zustandes — für jede stabil mögliche Al-Si-Verteilung ein eigenes Phasendiagramm in Abhängigkeit der Temperatur zeichnen müßte, d.h. man müßte eine dreidimensionale Darstellung mit zwei Temperaturachsen haben. Damit würde aber noch nicht einmal das mit mittleren Geschwindigkeiten ablaufende Entmischungsverhalten erfaßt, geschweige denn die Al-Si-Konzentration in den einzelnen Punktlagen! — Zwei charakteristische Schnitte eines solchen dreidimensionalen Modelles zeigen Abb. 11 und 12.

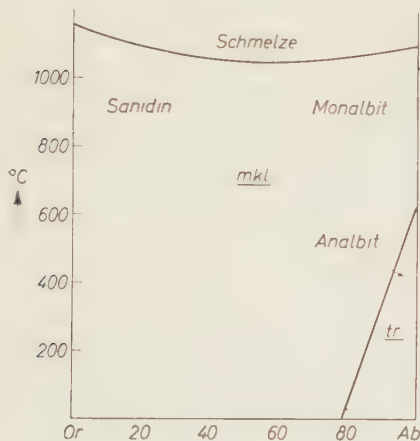


Abb. 11

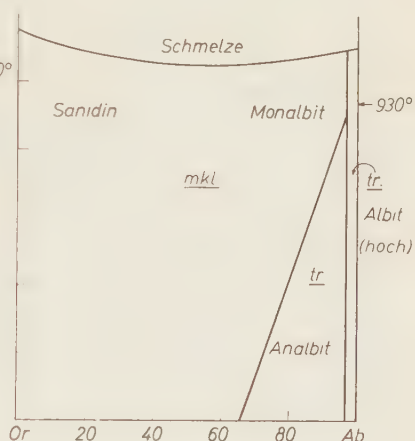


Abb. 12

Abb. 11. *Unstabiles* Zustandsdiagramm für Alkalifeldspäte mit Zuständen, welche bei 1050°C (siehe Abb. 10, oberer Pfeil rechts) stabil möglich sind. Die Lage der durch die displacive Transformation bedingten Felderteilung wurde qualitativ abgeschätzt. Sie wurde bei tieferen Temperaturen gezeichnet als in Abb. 12. Für das triklin Analbit-Feld gilt zunehmende Obliquität mit sinkender Temperatur

Abb. 12. *Unstabiles* Zustandsdiagramm für Alkalifeldspäte mit Zuständen, welche bei 930°C (siehe Abb. 10, unterer Pfeil rechts) stabil möglich sind. Die Lage der durch die displacive Transformation bedingten Felderteilung wurde qualitativ abgeschätzt und bei höheren Temperaturen gezeichnet als in Abb. 11. Für das triklin Analbit-Feld gilt zunehmende Obliquität mit sinkender Temperatur. Für das triklin Albit-Feld gilt das gleiche, aber bei keiner Temperatur kann monokline Symmetrie erreicht werden. Diese kann bei höchsten Temperaturen nur angenähert werden

VIII. Phasen und Benennung chemisch intermediärer Alkalifeldspäte

Da es im gesamten Alkali-Feldspat-System keine chemisch intermediäre Phase gibt — weder stabil noch instabil —, die nicht durch eine lückenlose Mischkristallreihe mit einem derjenigen Zustände

kontinuierlich verbunden wäre, welche auch als reines KAlSi_3O_8 oder als reines $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ bekannt sind, lassen sich (wie schon 1952 vorgeschlagen) die chemisch intermediären Glieder am einfachsten mit Hilfe der Namen charakterisieren, welche für die Zustände der chemisch reinen Endglieder gewählt werden. Der Zusatz chemischer Symbole erlaubt eine qualitative Nuancierung, z. B.

Sanidin, Na-Sanidin, K-Monalbit, Monalbit
K-Analbit, Analbit

Orthoklas

Mikroclin

Albit

Weitere Charakterisierungen wie (hoch), (intermediär), (tief) wurden bereits oben besprochen, desgleichen die Möglichkeit, instabile Zwischenzustände durch Wort-Verbindungen wie „sanidiniger Mikroclin“ (ein „Zustand“, wie er z. B. in Adularen angetroffen werden kann) oder „analbitiger Albit“ etc. zu kennzeichnen.

IX. Perthite und Antiperthite

Auf eine systematische Aufzählung der vielfachen sich auf Grund dieses Schemas ergebenden Möglichkeiten perthitischer bzw. antiperthitischer Entmischungen sei verzichtet, da diese gegenüber den bereits 1952 publizierten diesbezüglichen Diskussionen nichts wesentlich Neues bieten könnte. Einige „zweiphasige“ Fälle seien genannt:

Sanidin — Monalbit — Perthit

Sanidin — Analbit — Perthit

Sanidin — Albit — Perthit

Orthoklas — (Analbit — Albit) — Perthit

Orthoklas — Albit — Perthit

Mikroclin — Albit — Perthit

Analbit — Sanidin — Anti-Perthit

Albit — Sanidin — Anti-Perthit

Albit — Orthoklas — Anti-Perthit

Albit — Mikroclin — Anti-Perthit

Daß es auch komplizierte „mehr als zwei“-phasige Perthite bzw. Antiperthite gibt, wurde 1952 und 1956 demonstriert.

X. Über den Begriff Anorthoklas

Mit einer ähnlichen Überschrift („On the meaning of the name anorthoclase“) wurde 1952, S. 567–570, ein historischer Überblick über die Wandlungen des Begriffes „Anorthoklas“ seit seiner Prägung durch ROSENBUSCH („Die Reihe

der triklinen Kali-Natronfeldspäte, zu deren wichtigsten Eigenschaften gerechnet werden muß, daß sie einen scheinbaren Spaltwinkel $P : M$ besitzen, der kaum oder nicht nachweisbar von einem rechten abweicht und doch davon abweichen muß, soll als die Reihe der *Anorthoklase* bezeichnet werden im Gegensatz zu den nachweisbar schief spaltenden Plagioklasen“) gegeben. Es wurde gezeigt, daß Autoren wie ROSENBUSCH (1885), BRÖGGER (1890), WINCHELL (1925), ALLING (1926), OFTEDAHL (1948), welche sich für das Problem als solches interessierten, derart verschiedener Meinung sind, daß nicht einmal zwei aus dieser Gruppe übereinstimmen: und es wurde gezeigt, wie unmöglich es ist, sich aus bewährten Lehrbüchern darüber informieren zu lassen, was „Anorthoklas“ eigentlich ist, und was für Eigenschaften er hat. Der Grund für diese Variationsbreite der Meinungen liegt darin, daß die Na-reichen Alkalifeldspäte, die sogenannten „Anorthoklase“, in den verschiedensten Erscheinungsformen auftreten können, je nachdem, bei welcher Temperatur sie wuchsen und wie sich die daran anschließende Abkühlungs- bzw. besser „Wärme-Geschichte“ im Laufe der geologischen Zeiten abspielte. Natürliche „Anorthoklase“ können einphasig oder durch Entmischung mehrphasig (Perthite bzw. Antiperthite) sein. Die aufbauenden Phasen können solche sein, die bei irgend einer Temperatur stabil möglich sind, oder sie können solche sein, die bei keiner Temperatur stabil möglich sind. Polysynthetische Verzwillingungen sind oft nur röntgenographisch zu ermitteln, beeinflussen aber durch submikroskopische Summeneffekte die optischen Eigenschaften beträchtlich. Die Abkühlungsgeschwindigkeit bzw. Abkühlungslangsamkeit ist von größtem Einfluß auf die Qualität und Quantität der Entmischung, Verzwillingung und Al/Si-Ordnungseinstellung in den verschiedenen Phasen.

Bei der Mannigfaltigkeit dieser Erscheinungsformen erweist es sich als unpraktisch, irgendeine Eigenschaft herauszugreifen und diese dann als *die* Eigenschaft des Anorthoklases zu einer Definition zu benutzen. Trotzdem wird dies immer wieder versucht, führt dann aber leicht zu verwirrenden oder unlogischen Konsequenzen:

1. MACKENZIE (1956) schlägt vor, den Namen „Anorthoclase“ in dem „sense as proposed by ROSENBUSCH“ zu verwenden „proposed for certain anorthic sodium-rich alkalifeldspars multiply twinned after the albite and pericline laws“. Während ROSENBUSCH für seinen „Anorthoklas“ hervorhebt, daß keine Anzeichen von Entmischung beobachtbar sind, läßt MACKENZIE aber zu, daß „anorthoclases are sometimes unmixed on a sub-microscopic scale“. — Da bei dieser Definition Verzwillingung eine Bedingung, und Entmischung eine Möglichkeit ist, wäre MACKENZIES „anorthoclase“ (1956) nicht geeignet, die in dieser Arbeit K-Analbit genannte Phase zu charakterisieren. Ein Widerspruch sei noch erwähnt: MACKENZIE rechnet einen K-Analbit mit dem Spaltwinkel $(001) \wedge (010) = 86^\circ 29'$ zu den Anorthoklasen, in offenbarem Gegensatz zu ROSENBUSCHS Definition (siehe oben). Der K-freie Analbit mit dem Spaltwinkel $86^\circ 00'$ ist dann aber schon wieder in der gleichen Tabelle gesondert als „high-albite“ aufgeführt.

2. MACKENZIE und SMITH (1956) schreiben: „A great deal of confusion exists in the literature as to the precise meaning of the term anorthoclase. It is proposed to use the term here to denote a high-temperature alkali feldspar, more sodium-rich than $Or_{37}(Ab + An)_{63}$, which when heated inverts from

triclinic to monoclinic symmetry and reinverts to the triclinic form even on rapid quenching". — Bei dieser Definition haben die Autoren offenbar nicht gefühlt, daß es etwas unlogisch ist, einer Phase das Attribut „high-temperature“ zu geben, welche z. B. (LAVES 1952, S. 555) bei der Zusammensetzung $\text{Or}_{35}\text{Ab}_{65}$ nur unterhalb 115°C existenzfähig ist, darüber aber bis 1050°C den monoklinen „Sanidin-Monalbit“-Zustand hat! Weiterhin umschließt diese neue Definition jetzt auch den sonst nach MacKENZIE separat zu haltenden (siehe Punkt 3.) Namen „high-albite“, für welche Modifikation hier (wie auch früher, 1952) — um möglichst Konfusionen zu vermeiden — der Name Analbit (nach WINCHELL, 1925) vorgeschlagen wurde.

3. 1957 möchte MacKENZIE den Namen „high-albite“ doch wieder für das reine $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ reserviert wissen, denn er schreibt auf S. 510: “It is clearly inconvenient to use the term high-temperature albite for crystals whose properties are intermediate between those characteristic of high- and low-temperature albite” und “the word temperature could be omitted”. — Hierzu ist noch folgendes zu sagen: Leider ist ja nun der sogenannte trikline „high-albite“ gar nicht die bei höchsten Temperaturen stabile Modifikation. Denn darüber gibt es ja noch etwas, was man in Fortführung der Bowen-Tuttle-MacKENZieschen Vorschläge eigentlich „high-high-albite“ nennen müßte. 1952 wurde diese monokline Modifikation vom Verfasser aus historischen Gründen noch „Barbierit“ genannt. Der Name wurde 1957 (SCHNEIDER und LAVES) durch Monalbit ersetzt [um die monokline Symmetrie anzudeuten, und weil der Name „Barbierit“ seinerzeit von SCHALLER (1910) irrtümlicherweise für einen submikroskopisch verzwillingten Mikroklin-Cryptoperthit geschaffen wurde].

4. Wieder eine andere Definition wurde von SMITH und MacKENZIE (1958, p. 873) gegeben: “Because the high-temperature albite structure can accomodate both potassium and calcium, it is desirable at this stage to make a clear distinction between a high-temperature plagioclase, an anorthoclase and a sanidine. For this purpose the compositional properties of the monoclinic-triclinic inversion may be utilized. Those homogeneous triclinic high-temperature feldspars which invert reversibly to monoclinic symmetry before beginning to melt are called anorthoclases, those which begin to melt before acquiring monoclinic symmetry are plagioclases, and those high-temperature feldspars which are monoclinic are called sanidines.” — Dieser Vorschlag entspricht jetzt im Prinzip (allerdings mit anderen Namen) dem Vorschlag des Verfassers (1952). Es ist erfreulich, daß nunmehr die Wünschbarkeit anerkannt wird, für die monokline Hoch-Temperaturform einen kurzen Namen zu haben [MacKENZIE (1957) schrieb noch S. 482: “Since this monoclinic form cannot be quenched and observed at room temperature, there seems to be no reason to give it a special mineralogical name, and it is referred to here as monoclinic $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ”], wie es 1956 bereits zur Deutung der Erscheinungsformen der Feldspäte in den Rhombenporphyren demonstriert wurde. Man kann allerdings bezweifeln, ob die von SMITH und MacKENZIE vorgeschlagene Namengebung sehr glücklich ist, denn: a) Es wird manchen Mineralogen und Petrographen nicht recht sein, einen Feldspat von Oligoklas-Zusammensetzung, der also überhaupt kein K enthalten zu braucht, „Sanidin“ zu nennen; b) Der von MacKENZIE (1956, vgl. 1) vertretene Standpunkt, bezüglich des Namens „Anorthoklas“ sich streng an ROSENBUSCH zu halten, wird durch diese Definition so weit verwässert, daß es Anorthoklase

nicht nur von reiner $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -, sondern sogar von Oligoklas-Zusammensetzung geben würde.

Zusammenfassend mag folgendes gesagt werden. Es hat sich unter Mineralogen und Petrographen eingebürgert, daß praktisch jeder seine eigene Vorstellung von einem „Anorthoklas“ hat. Alle sind sich aber darin einig, daß Anorthoklas ein relativ Na-reicher Alkali-Feldspat ist, und daß er meistens irgendwelche Hinweise dafür erkennen läßt, daß er nicht richtig monoklin ist, und daß sich seine optischen Eigenschaften nicht eindeutig als Funktion seiner chemischen Zusammensetzung darstellen lassen. (Die Gründe dafür können, wie oben S. 291 angedeutet wurde, sehr vielfältiger Art sein.) Es würde nun vom praktischen Standpunkte aus sehr verwirren, wenn man jetzt *eine* Gruppe von Eigenschaften herausgreifen würde, und *diese Gruppe* als charakteristisch für eine Definition des Anorthoklases benutzen würde. Denn dann würde sich die Notwendigkeit ergeben, für Minerale ähnlicher Zusammensetzung, aber mit einer anderen Gruppe von Eigenschaften, neue Namen zu erfinden. Insbesondere scheint es aber bedenklich, innerhalb weniger Jahre verschiedene Definitionen vorzuschlagen. Vom praktischen Standpunkt aus dürfte es das am wenigsten Schlechteste sein, im Sinne von ALLING (1926) den Anorthoklas, wie bereits 1952 (S. 570) vorgeschlagen, folgendermaßen zu definieren: „Anorthoclase may or may not be homogeneous; it may or may not be or appear to be triclinic. An essential composition range $\text{Or}_{70}\text{-Ab}_{30}$ to $\text{Or}_{20}\text{-Ab}_{80}$ is defined.“ Eine solche Definition gibt dann natürlich jedem die Möglichkeit, durch eine röntgenographische Untersuchung festzustellen, wie der Aufbau eines speziellen Anorthoklases im Hinblick auf Homogenität, Inhomogenität, Al/Si-Ordnungsgrad der aufbauenden Phasen, Domänengröße der Ausscheidungen und Verzwillingung etc. ist, falls er sich dafür interessiert, aus diesem Aufbau Schlüsse auf die „Vergangenheit“ des betreffenden Vorkommens zu ziehen. Man sollte aber nicht den Namen Anorthoklas zur Bezeichnung einer *strukturell definierbaren* Phase verwenden. Hierfür scheint der vorgeschlagene Name „Analbit“ gut geeignet, der durch Zusätze wie K-, Ca-, K,Ca-, Ca,K- die chemische Variabilität vom reinen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ausgehend gut zum Ausdruck bringen kann.

In gleicher Weise kann die chemische Variabilität der „monoklinen Hoch-Temperatur-Modifikation des $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ “, kurz „Monalbit“ genannt, durch Zusätze wie K-, Ca-, K,Ca-, Ca,K-, einfach zum Ausdruck gebracht werden.

XI. Schlußbetrachtung

Im vorstehenden wurde versucht, einerseits die sehr große strukturelle Mannigfaltigkeit zu zeigen, welche von den Alkalifeldspäten realisiert wird, andererseits ein einfaches Schema vorzuschlagen, welches gestattet, mit wenigen (möglichst bereits gebräuchlichen) Namen und deren Kombinationen einen speziell vorliegenden Zustand vom strukturellen Standpunkte aus eindeutig zu charakterisieren. Es wird gehofft, daß durch diese Betrachtungsweise eine sinnvolle Einordnung bereits vorliegender experimenteller physikalischer Daten und mineralogisch-petrographischer Beobachtungen erleichtert wird, und daß sich daraus andererseits Anregungen ergeben, durch weitere Untersuchungen unsere Kenntnisse der Feldspäte in den Richtungen zu vermehren, in welchen wir noch am wenigsten wirklich wissen [z.B. wo ist kristallstrukturell die Grenze zwischen Sanidin (tief) und „gewöhnlichem Orthoklas“, und wie läßt sich diese Grenze kristalloptisch ohne Willkür definieren].

Es ist beabsichtigt, zu einem späteren Zeitpunkt einmal den Versuch zu unternehmen, die hier aufgezeigten strukturellen Möglichkeiten und deren Namengebung mit den in der Literatur gegebenen physikalischen Eigenschaften der Alkalifeldspäte, insbesondere der optischen, in Beziehung zu setzen.

Literatur

- H. L. ALLING (1926), The potash-soda feldspars. *J. Geology* **34**, 591—611.
 S. W. BAILEY and W. H. TAYLOR (1955), The structure of a triclinic potassium feldspar. *Acta Crystallogr.* **8**, 621—632.
 H. U. BAMBAUER und F. LAVES (1960), Zum Adular-Problem. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* (in Vorbereitung).
 T. F. W. BARTH (1934), Polymorphic phenomena and crystal structure. *Amer. J. Sci.* **27**, 273—286.
 Y. BASKIN (1956), A study of authigenic feldspars. *J. Geology* **64**, 132—155.
 Y. BASKIN (1956), Observations on heat-treated authigenic microcline and albite crystals. *J. Geology* **64**, 219—224.
 N. L. BOWEN and O. F. TUTTLE (1950), The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — H_2O . *J. Geology* **58**, 484—511.
 W. C. BRÖGGER (1890), Die Mineralien der Syenitpegmatit-Gänge der süd-norwegischen Augit- und Nephelinsyenite, 2. Teil. *Z. Kristallogr.* **16**, 5—658.
 W. L. BROWN (1960), Lattice changes in heat-treated plagioclases — The existence of monalbite at room temperature. *Z. Kristallogr.* **113**, 297—329.
 E. BRUN, ST. HAFNER, P. HARTMANN, F. LAWES und H. H. STAUB (1960) Magnetische Kernresonanz zur Beobachtung des Al, Si-Ordnungs/Unordnungsgrades in einigen Feldspäten. *Z. Kristallogr.* **113**, 65—76.
 U. CHAISSON (1950), The optics of triclinic adularia. *J. Geology* **58**, 537—547.

- R. B. FERGUSON, R. J. TRAILL and W. H. TAYLOR (1958), The crystal structure of low-temperature and high-temperature albites. *Acta Crystallogr.* **11**, 331–348.
- G. FRIEDEL (1926), *Leçons de Cristallographie*. Paris (Berger-Levrault, Editeurs).
- J. R. GOLDSMITH (1953), A "simplexity principle" and its relation to "ease" of crystallization. *J. Geology* **61**, 439–451.
- J. R. GOLDSMITH and F. LAVES (1954a), The microcline-sanidine stability relations. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5**, 1–19. (b) Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. *Ebenda* **6**, 100–118.
- J. R. GOLDSMITH and F. LAVES (1955), Cation order in anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) as revealed by Ga and Ge substitutions. *Z. Kristallogr.* **106**, 213–226.
- ST. HAFNER und F. LAVES (1957), Ordnung Unordnung und Ultrarotabsorption II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. *Z. Kristallogr.* **109**, 204–225.
- F. LAVES (1950), The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars. *J. Geology* **58**, 548–571.
- F. LAVES und U. CHAISSON (1950), An x-ray investigation of the high-low albite relations. *J. Geology* **58**, 584–592.
- F. LAVES (1951), Artificial preparation of microcline. *J. Geology* **59**, 511–512.
- F. LAVES (1952a), Phase relations of the alkali feldspars. *J. Geology* **60**, 436–450, 549–574.
- F. LAVES (1952b), Mechanische Zwillingsbildung in Feldspäten in Abhängigkeit von Ordnung/Unordnung der Si/Al-Verteilung innerhalb des $(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ -Gerüsts. *Naturwiss.* **39**, 546–547.
- F. LAVES and J. R. GOLDSMITH (1955), The effect of temperature and composition on the Al–Si distribution in anorthite. *Z. Kristallogr.* **106**, 227–235.
- F. LAVES (1956), Über die Bedeutung der Barbierit-Analbit-Umwandlung (displacive transformation) für die Erscheinungsformen der Feldspäte in Larvikiten und Rhombenporphyren. *Z. Kristallogr.* **107**, 196–201.
- F. LAVES und ST. HAFNER (1956), Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption I. (Al,Si)-Verteilung in Feldspäten. *Z. Kristallogr.* **108**, 52–63.
- W. S. MACKENZIE (1952), The effect of temperature on the symmetry of high-temperature soda-rich feldspars. *Am. J. Sci. Bowen volume*, p. 319–342.
- W. S. MACKENZIE (1954), The orthoclase-microcline inversion. *Min. Mag.* **30**, 354–366.
- W. S. MACKENZIE (1956), The orientation of the pericline twin lamellae in triclinic alkali feldspars. *Min. Mag.* **31**, 41–46.
- W. S. MACKENZIE and J. V. SMITH (1956), The alkali feldspars. III. An optical and x-ray study of high-temperature feldspars. *Am. Min.* **41**, 405–427.
- W. S. MACKENZIE (1957), The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Am. J. Sci.* **255**, 481–516.
- F. MALLARD (1876), Explications des phénomènes optiques anomaux, qui présentent un grand nombre de substances cristallisées. *Annales des Mines* **10**, 187–240; referiert in *Z. Kristallogr.* **1** (1877) 309–320.
- H. S. MEGAW (1956), Notation for feldspar structures. *Acta Crystallogr.* **9**, 56–60.
- C. OFTEDAHL (1948), Studies on the igneous rock complex of the Oslo region. IX. The feldspars. *Norske vidensk. Akad. Oslo Skrift., I. Mat.-Naturw. Kl.*, no. 3, S. 1–77.

- H. ROSENBUSCH (1885), *Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine*. Bd. I. Die petrographisch wichtigen Mineralien. 2. Aufl., Stuttgart, Schweizerbarth.
- T. R. SCHNEIDER und F. LAVES (1957), Barbierit oder Monalbit? *Z. Kristallogr.* **109**, 241—244.
- T. R. SCHNEIDER (1957), Röntgenographische und optische Untersuchung der Umwandlung Albit—Analbit—Monalbit. *Z. Kristallogr.* **109**, 245—271.
- J. V. SMITH and W. S. MACKENZIE (1958), Alkali feldspars. IV. The cooling history of high-temperature sodium-rich feldspars. *Am. Min.* **43**, 872—890.
- W. H. TAYLOR (1933), The structure of sanidine and other feldspars. *Z. Kristallogr.* **85**, 425—442.
- W. H. TAYLOR, J. A. DARBYSHIRE and H. STRUNZ (1934), An x-ray investigation of the feldspars. *Z. Kristallogr.* **87**, 464—497.
- A. N. WINCHELL (1925), Studies in the feldspar group. *J. Geology* **33**, 714—727.

Lattice changes in heat-treated plagioclases The existence of monalbite at room temperature

By WILLIAM L. BROWN

Institut für Kristallographie und Petrographie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

With 19 figures

(Received December 15, 1958)

Auszug

Die reziproken Gitterwinkel der Tieftemperatur-Plagioklase (An_0 bis An_{100}) ändern sich mit zunehmendem An-Gehalt in einer einfach-regelmäßigen Weise. Die gleiche Regelmäßigkeit zeigt Albit(tief), wenn er bei hohen Temperaturen erhitzt wird, bis ein Albit(hoch)-Zustand erreicht ist mit $\alpha^* \approx 86.0^\circ$ und $\gamma^* \approx 88.0^\circ$.

Weiteres Erhitzen führt zu bislang unbekannten Veränderungen. Unter kontinuierlicher Änderung der Gitterkonstanten wandelt sich der albit(hoch)-artige Zustand über einen analbitartigen in einen Monalbit um, der sogar bis Raumtemperatur herunter existenzfähig gefunden wurde. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wurde untersucht. Die bei Raumtemperatur gemessenen Gitterkonstanten des Monalbites sind denen eines Alkalifeldspates der Analbit-Sanidin-Serie ähnlich, und die Gitterkonstanten intermediärer Zustände sind solchen K-haltiger Analbite ähnlich. Die monoklin-trikline displacive Transformation des reinen $NaAlSi_3O_8$ kann (je nach Vorbehandlung) bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt bis herunter zu solchen unterhalb Raumtemperatur auftreten, einen Bereich von mehr als $1000^\circ C$ umspannend.

Es wird angenommen, daß diese neu aufgefundenen Eigenschaftsänderungen auf Änderungen des Al/Si-Ordnungsgrades beruhen, und daß die spezielle chemische Zusammensetzung nur von untergeordnetem Einfluß auf die Gittergeometrie ist. Daher ist es auch nicht möglich, von Ausnahmefällen abgesehen, chemische Zusammensetzungen mit Hilfe von Gitterkonstanten-Messungen zu ermitteln.

Abstract

Simple regularities exist in the relationships between the reciprocal lattice angles for the low-temperature plagioclases from An_0 to An_{100} . Albite(low) follows the same path on being heated at high temperatures as that produced by the substitution of anorthite in the low-temperature series, until an albite (high) state is reached: $\alpha^* \approx 86.0^\circ$ and $\gamma^* \approx 88.0^\circ$.

Further heating produces previously unknown changes. There is an progressive change in the lattice constants of albite(high) through analbite towards the monoclinic state, till monalbite can exist at room temperature. The rate of this change has been investigated. The lattice constants of monalbite at room temperature are given. They are very similar to those of an alkali feldspar in the analbite-sanidine series. Similarly, the lattice constants of intermediate

states are very similar to those produced by the substitution of potash feldspar in analbite. The monoclinic-triclinic displacive transformation can occur in $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ from near the melting point to below room temperature, a range of more than 1000°C .

These new changes are believed to be due to changes in the degree of Al/Si-order. The composition is considered to play a small rôle in comparison with order-disorder in determining the lattice constants. Hence the composition cannot be determined from the lattice constants, except in special cases.

I. Introduction

The plagioclases are a solid solution series with the end members $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Because of the difference in valency of the sodium and calcium ions, there are corresponding differences in the framework which are expressed as a change in the Si/Al ratio. Hand in hand with these differences in composition there are differences in the optics and lattice constants. It was natural to attempt to relate the variations in these directional properties to the chemical composition, as can be done for non-directional properties such as density, mass absorption of x-rays etc. A search was made (CLAISSE, 1950; GOODYEAR and DUFFIN, 1954) for some simple single measurement which would give the anorthite content directly, even though evidence was already available that differences exist which cannot be explained on the basis of the anorthite content alone. SPENCER (1937) and BARTH (1931) observed changes in the optics of albite on heating at temperatures near its melting point. Albite of abnormal optical properties was synthesized from a melt by BELLANKIN (1934). The anomaly was explained by him as due to the very high temperature of its formation. KÖHLER (1949) summarized his earlier results showing that the plagioclases from volcanic rocks do not fit the determinative curves drawn up for plagioclases from plutonic rocks and crystalline schists. The optics are dependent on the thermal history of the specimen.

The existence of a "high-temperature" form of albite was first definitely established by means of x-rays by TUTTLE and BOWEN (1950). They showed that synthetic albite has optical and x-ray properties different from those of very pure natural albite, but that these natural albites can be converted on heating to a form identical with the synthetic product. These results were confirmed by LAVES and CHAISSON (1950), who determined the lattice angles of "high" albite and found that the differences between them and those of "low" albite are almost exactly the same as between those of microcline and monoclinic potassium feldspar. The term analbite was proposed for the high-temperature form of albite by LAVES (1952), on the basis of an earlier proposal by WINCHELL (1925).

The idea of order-disorder was first introduced in 1916 by TAMMANN for the Cu-Au system. After it had been shown that Al can replace Si in a tetrahedral framework structure, BARTH (1934), on the basis of the structure for sanidine proposed by TAYLOR (1933), suggested that microcline is distinguished from sanidine by an ordered arrangement of the Al and Si atoms. (In 1949 COLE, SÖRUM and KENNARD presented evidence that sanidinized orthoclase is rather disordered.) This idea was extended to albite and analbite by LAVES (1952) who presented evidence showing that the differences are a consequence of a diffusive

transformation. He stressed the point that virtually continuous series should exist between microcline with maximum triclinicity and monoclinic sanidine on the one hand, and between albite and analbite (both triclinic) on the other hand. These have been found in plagioclases from volcanic rocks by SMITH and YODER (1956) for example, and in authigenic albites by BASKIN (1956a). Plagioclases synthesized "dry" are always in the "high" state, whereas MACKENZIE (1957) has shown that "intermediate" albites can be synthesized hydrothermally if kept long enough at suitable temperatures. Unfortunately, it is common to speak as if two separate series existed, especially when dealing with the optics, even though most authors appear to be aware by now that all intermediate types can exist (see BURRI, 1956, for a discussion of "intermediate" plagioclase optics).

BAILEY and TAYLOR (1955) carried out a structure determination on an intermediate microcline and showed that the tetrahedra in the framework are of different sizes, indicating that Al is concentrated in certain positions in the structure. Recently, detailed two-dimensional structural analyses of two forms of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ have been carried out by FERGUSON, TRAILL and TAYLOR (1958). They prefer the name "high albite" to that of analbite proposed by LAVES. They deduce from the oxygen positions and the sizes of the tetrahedra formed by them, that "low albite" has most of the Al in one tetrahedral site, $\text{Si}_1(0)$, whereas in "high albite" the Al and Si atoms are randomly distributed throughout the four tetrahedral sites.

The effect of order-disorder is also clearly seen in infrared absorption diagrams (LAVES and HAFNER, 1956). The absorption diagrams of disordered feldspars are intermediate between those of their melts and those of the ordered modifications. The positions and intensities of absorption bands depend on the anorthite content and heat treatment of the plagioclases (HAFNER and LAVES, 1957). The findings of THOMPSON and WADSWORTH (1957) do not agree with those of HAFNER and LAVES. THOMPSON and WADSWORTH state that they are able to determine the anorthite content from the position of an absorption band in the 15.4 to 16.2 micron region. On the one hand they claim to find a discontinuity at An_{31-33} due to an ordered structure at an Si/Al ratio of 2 : 1 and on the other hand, that "infrared spectra do not appear to distinguish between high and low temperature plagioclases" (*ibid.*, p. 339). These claims do not seem to be consistent.

It is significant that the disordering of the acid plagioclases has the same influence on the lattice constants as that of anorthite substitution. The heating of low-temperature plagioclases produces changes to lattice constants similar to those of plagioclases with a higher anorthite content (GOODYEAR and DUFFIN, 1955; SMITH, 1956). Indeed the work of SMITH would seem to indicate that the heating of "low" plagioclases produces changes to lattice values indistinguishable (except for the value of β^*) from those of plagioclases in the "low" state but with a higher anorthite content; and that, if heated till *apparently* no further changes occur, all plagioclases up to at least An_{50} acquire the same lattice constants. These are the same as those of plagioclases crystallized from a melt or under certain hydrothermal conditions.

BASKIN (1956b) and SCHNEIDER (1957) both studied systematically the rate of change from the "low" to the "high" forms of some acid plagioclases on

heating at temperatures near their melting points. They used the single-crystal precession technique and found that the crystals developed "microcline type" twinning indicating (LAVES, 1950) that the crystals had been monoclinic at high temperature (see MACKENZIE, 1952, Fig. 6). The name monalbite was proposed by SCHNEIDER and LAVES (1957) for the monoclinic form. γ^* changes with time and appears to reach a steady value, after a period of time which decreases with increasing temperature and anorthite content (SCHNEIDER). The value found by SCHNEIDER was the same for the three crystals examined and is in agreement with those found by SMITH and by BASKIN. According to BASKIN and SCHNEIDER, twinning after the microcline type law first occurs when the crystal has reached the end state, i.e. the state in which no more change in the lattice constants appears to occur. At first the crystals exhibit smeared mosaic-like twinning, which tends to become perfect with time. SCHNEIDER showed that the displacive transformation to the monoclinic form extends at least as far as An_{13} .

The writer decided to investigate the possibility of further change in the lattice constants on even more prolonged heating and, in part, at temperatures higher than those previously used. This was suggested by the changes which occur in the potassium feldspar series after the attainment of "monoclinic" symmetry. It was found that hitherto unknown changes in the plagioclase series occur. These changes will be presented and discussed in the next sections.

Because of the nature of these new changes, it has become necessary to revise the present rather confused nomenclature. It is necessary to anticipate the results given in the following sections and reference should be made to Fig. 6. In agreement with the discussion of feldspar nomenclature by LAVES (1960), the following nomenclature (for Na-feldspars) is proposed (considering only lattice geometry and neglecting the intermediate states between analbite and albite discussed by LAVES, his Fig. 8a):

Name	Position in Fig. 6 at room temperature	Remarks
albite (low)	A	None of these crystals can become monoclinic on rapid heating to high temperatures (1050–1100°C).
albite (intermediate) . .	↓	
albite (high)	B	
analbite (low)	B	The name analbite applies as soon as the crystal can become monoclinic on rapid heating.
analbite (intermediate) .	↓	
analbite (high)	~ E	
monalbite		Applies to crystals <i>only when they are monoclinic</i> .

The main problem in this nomenclature is $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ at the point *B*. If the crystal becomes monoclinic on rapid heating to high temperatures, it should be called analbite when *triclinic*. If, however, insufficient evidence is available, as is the case with a powder where twinning can not be ascertained¹, it is perhaps better to use the composite name albite-analbite.

The nomenclature can be suitably extended to the plagioclase series. The reciprocal lattice angles α^* and γ^* as well as the composition must be known, before a name can be assigned to a particular crystal. This nomenclature has the advantage that it is independent of any theories on the nature of the changes. The connection between order-disorder states and position in Fig. 6 is discussed in Section V, 4.

II. Material and experimental methods

In order to study natural plagioclases with a maximum degree of order, only those from probable low-temperature equilibrium environments such as low- to medium-grade metamorphic rocks and plutonic masses of low-temperature origin were selected. A few from veins and pegmatites were included for comparison. The origin of the plagioclases and, where possible, the metamorphic grade of the rocks from which they were taken, are given in the tables.

Most of the crystals selected from rocks were small, so their composition had to be determined optically. This was generally done both with a U-stage, using the curves for the low-temperature plagioclases of VAN DER KAADEN reproduced by TRÖGER (1956), and by measurement of the refractive indices using the curves of CHAYES (1952). The compositions are given in weight per cent. The probable error in the anorthite content is about ± 3 unit per cent. Some of the larger crystals were analysed spectrographically (Table 1). Most of the crystals with more than 50% anorthite were supplied by EMMONS (1953) to LAVES, who made them available to the writer. The determination of the exact composition of a feldspar (albite, anorthite and orthoclase content) can only be made chemically. The refractive index of the glass is not reliable, since it is practically independent of the orthoclase content (FRANCO and SCHAIRER, 1951). The exact composition is, however, not critical for the present work, since its object was to determine the relative variation in the lattice constants on heating.

All photographs were made by the single-crystal Buerger precession technique, using unfiltered Cu radiation. In all cases the crystals were mounted with *b** parallel to the 'horizontal' axis of the camera and precession photographs taken about the *a*, *c*, and [101] axes. α^* , γ^* and the angle (010)/($\bar{1}01$) and a^* , b^* , c^* , and $\bar{1}01^*$ were measured on the films, whereas β was measured on the drum of the camera. The estimated probable errors are ± 5 minutes for the reciprocal angles and ± 10 minutes for β , except where otherwise stated in the tables. Specimens which showed peristerite unmixing have not been included in this paper (compare BROWN, 1960).

¹ See the section on twinning below.

Table 1. *Analysed feldspars*

No.	Sample	Weight % CaO	Weight % K ₂ O	Weight % SrO	Weight % An	Analyst	Locality
50	Ris 2	0.07	0.1	—	0.35	WEIBEL ¹	Rischuna, GR, Switz.
47	S 378	3.64	0.24	—	18.1	TARRANT ²	Sultan Hamud, Kenya
48	S 315	6.3	0.12	—	31.3	SCHLECHT ²	Corundum Hill, N.C.
49	S 349	7.0	0.1	—	34.7	WEIBEL ¹	Valle Maggia, Switz.
23	S 600	8.4	1.0	—	41.6	WEIBEL ¹	Heskestad, SW Norway
56	S 404	0.03	0.1	0.02	0.15	WEIBEL ³	Schyn-Schlucht, GR, Switz.
57	S 500	0.07	0.10	0.003	0.3	WEIBEL ³	Valsertal, GR, Switz.
58	S 501	0.025	0.04	0.02	0.1	WEIBEL ³	Riedertobel, GR, Switz.
59	S 502	0.015	0.015	0.01	0.07	WEIBEL ³	Piz Beverin, GR, Switz.

¹ Unpublished. — ² Private communication to LAVES. — ³ From M. WEIBEL (1958), *Chemische Untersuchungen an Albiten aus den Schweizer Alpen*. Schweiz. mineral. petrog. Mitt. **38**, 61–75.

The analyses by WEIBEL were all carried out spectrochemically. Those by TARRANT and by SCHLECHT were carried out using wet methods.

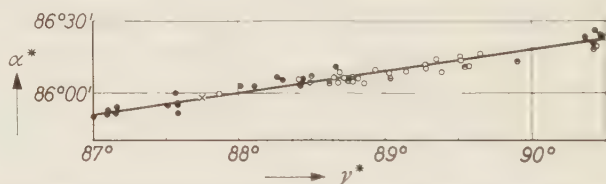


Fig. 1. Plot of the reciprocal lattice angles α^* against γ^* for natural low-temperature plagioclases: O from metamorphic rocks; ● from plutonic rocks; ⊖ from pegmatites and Alpine veins; x from lavas

Certain of the fragments which had been x-rayed in their natural state were heated, for 20 days at 1140°C, and then x-rayed again. The oven used was a 30 cm horizontal tube oven, in which the thermocouple had been checked against gold. The temperature gradient was quite large and the regulation not very fine, so the accuracy in the temperature is probably about $\pm 10^\circ\text{C}$ at the best and $\pm 20^\circ\text{C}$ at the worst. Material used by SCHNEIDER (1957) was heated further at 1050°C in the above oven and at 1100°C in a 50 cm horizontal tube oven calibrated with silver and gold. In the larger oven the accuracy is $\pm 5^\circ\text{C}$ at the best and $\pm 10^\circ\text{C}$ at the worst. The crystals were always rapidly removed from the ovens, the temperature dropping to 500°C in about 8–10 seconds. It should be emphasised here that *all photographs were taken at room temperatures*.

III. The unheated specimens

Table 2 lists the lattice angles of the homogeneous specimens examined. In order to show most clearly the relations between changes

in these angles, they were plotted against each other as shown in Figs. 1 and 2, *regardless* of the chemical composition of the crystal. As can be clearly seen, almost all the points fall within 5 minutes, that is within the limit of error in measurement, of the best straight line drawn

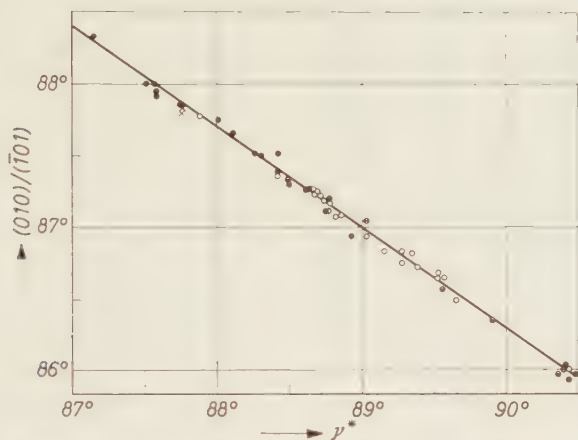


Fig. 2. Plot of the reciprocal lattice angles $(010)/(\bar{1}01)$ against γ^* . For symbols see Fig. 1

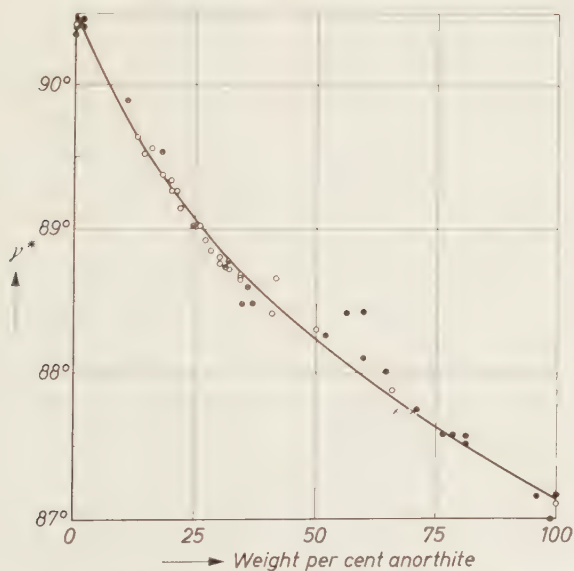


Fig. 3. Plot of the reciprocal lattice angle γ^* against composition as weight per cent anorthite. For symbols see Fig. 1

Table 2

No.	Sample	An %	Si/Al ratio	α^*	γ^*	(010)/($\bar{1}$ 01)
1	K 241	20	2.35	86° 10'	89° 17'	86° 50'
2	K 111,3	22	2.30	86° 09'	89° 09'	86° 50'
3	K 111,1	26	2.20	86° 08'	89° 02'	86° 56'
4	K 111,2	27	2.17	86° 10'	88° 56'	86° 55'
5	K 243	28	2.14	86° 04'	88° 52'	87° 05'
6	K 113	30	2.10	86° 06'	88° 49'	87° 04'
7	K 358,1	30	2.10	86° 05'	88° 46'	87° 07'
8	K 358,2	32	2.05	86° 05'	88° 44'	87° 11'
9	Ver 18	13	2.56	86° 16'	89° 39'	86° 29'
10	Ver 13	14	2.52	86° 13'	89° 32'	86° 39'
11	Ver 17	14	2.52	86° 14'	89° 32'	86° 41'
12	Ver 14	18	2.42	86° 08'	89° 23'	86° 43'
13	Ver 12	20	2.35	86° 14'	89° 21'	86° 49'
14	Ver 15	21	2.33	86° 11'	89° 17'	86° 45'
15	Ver 20	41	1.86	86° 06'	88° 25'	87° 22'
16	35789	0	3.00	86° 19'	90° 26'	86° 01'
17	SS 87	16	2.48	86° 11'	89° 34'	86° 38'
18	Gr 1	31	2.08	86° 03'	—	87° 11'
19	M 14	34	1.99	86° 07'	88° 39'	87° 16'
20	M 324	34	1.99	86° 04'	88° 41'	87° 14'
21	M 431,1	34	1.99	86° 09'	88° 42'	87° 15'
22	M 431,2	34	1.99	86° 07'	88° 43'	87° 13'
23	S 600	41.6	1.84	86° 12'	88° 40'	87° 16'
24	Ven	66	1.43	86° 00'	87° 53'	87° 47'
25	AnN 2	100	1.00	85° 51'	87° 06'	—
26	BM 3	2	2.92	86° 24'	90° 28'	85° 58'
27	BM 5	0	3.00	86° 26'	90° 26'	85° 56'
28	BM 7	2	2.92	86° 21'	90° 25'	86° 02'
29	S 113	50	1.69	86° 06'	88° 18'	87° 30'
30	E 151	52.2	1.65	86° 07'	88° 16'	87° 31'
31	E 92	56.2	1.58	86° 03'	88° 25'	87° 23'
33	E 167	59.7	1.53	86° 06'	88° 26'	87° 31'
34	E 53	60.0	1.53	86° 03'	88° 07'	87° 39'
35	E 52	64.5	1.45	86° 03'	88° 01'	87° 45'
36	E 54	70.7	1.37	85° 56'	87° 45'	87° 52'
37	E 1B	76.8	1.28	85° 52'	87° 35'	87° 55'
38	E 109	78.4	1.25	85° 55'	87° 35'	87° 57'
39	E 166	81.5	1.22	85° 55'	87° 31'	88° 00'
40	E 166a	81.5	1.22	86° 00'	87° 34'	88° 00'
41	AnGr 2	96	1.04	85° 52'	87° 09'	88° 20'
42	AnB 2	100	1.00	85° 00'	87° 00'	—
43	AnI 4	100	1.00	85° 54'	87° 09'	—

β	Locality	Rock type
116° 28'	Turoka Ser., Kenya	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 20'	Turoka Ser., Kenya	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 25'	Turoka Ser., Kenya	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 30'	Turoka Ser., Kenya	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
—	Turoka Ser., Kenya	Biot-hbl-garnet-gn; Epidote-amph. facies
116° 33'	Turoka Ser., Kenya	Biot-garnet-gn; Epidote-amph. facies
116° 22'	Turoka Ser., Kenya	Biot-garnet-gn; Epidote-amph. facies
116° 25'	Turoka Ser., Kenya	Biot-garnet-gn; Epidote-amph. facies
116° 32'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 15'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 25'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 30'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 18'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 25'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
116° 18'	V. Verzasca, Switz.	Biotite-gn; Epidote-amph. facies
—	Norway	Green-schist
116° 27'	Verampio, Italy	Granite-gn; Epidote-amph. facies
116° 26'	Isortug, W Greenland	Garnet-gn; Granulite facies
116° 30'	Aviemore, Scotland	Biotite-gn; Amphibol. facies
116° 20'	Aviemore, Scotland	Amphibolite; Amphibol. facies
116° 25'	Aviemore, Scotland	Biot-hbld-gn; Amphibol. facies
116° 15'	Aviemore, Scotland	Biot-hbld-gn; Amphibol. facies
116° 23'	Heskestad, S Norway	Anorthosite-gn; Amph. facies
—	Anzona, Switzerland	Hbld-gn; Amphibolite facies
—	Pasmeda, Tirol	Marble
116° 21'	Blue Mountains, Ont.	Litchfieldite
116° 30'	Blue Mountains, Ont.	Litchfieldite
116° 34'	Blue Mountains, Ont.	Litchfieldite
115° 54'	Madagascar	Unknown (Gabbro?)
116° 15'	Fresno Co., Cal.	Diorite
—	Eland, Wis.	Anorthosite
116° 21'	Merrill, Wis.	Gabbro
116° 10'	Duluth, Minn.	Anorthosite
116° 00'	Duluth, Minn.	Anorthosite
116° 15'	Duluth, Minn.	Anorthosite
116° 14'	Split Rock Point, Min.	Anorthosite
116° 17'	Transvaal, S. Africa	Norite
116° 16'	Merrill, Wis.	Troctolite
116° 10'	Merrill, Wis.	Troctolite
116° 05'	Grass Valley, Cal.	Plagioclase-pyroxene-gneiss
—	Wadaki, Japan	Eucrite
—	Salem, India	Unknown

Table 2

No.	Sample	An %	Si/Al ratio ¹	α^*	γ^*	$(010)/(\bar{1}01)$
44	E 134	66.3	1.43	85° 58'	87° 45'	87° 49'
45	E 61	70.2	1.37	85° 54'	87° 45'	87° 50'
46	Es 15	0	3.00	86° 23'	90° 22'	85° 58'
47	S 378	18.1	2.40	86° 11'	89° 33'	86° 34'
48	S 315	31.3	2.07	86° 05'	88° 45'	87° 07'
49	S 349	34.7	1.98	86° 04'	88° 29'	87° 20'
50	Ris 2	0.4	2.99	86° 18'	90° 25'	86° 01'
51	Gün 1*	11	2.63	86° 13'	89° 54'	86° 21'
52	Gün 2*	24	2.24	86° 06'	89° 02'	87° 03'
53	Gün 8*	32	2.05	86° 06'	88° 47'	87° 12'
54	Gün 4*	36	1.97	86° 04'	88° 37'	87° 16'
55	Gün 7*	37	1.96	86° 07'	88° 30'	87° 18'

* A. GÜNTHER (1953), Plagioklase aus Klüften der Tessiner Alpen. Schweiz.

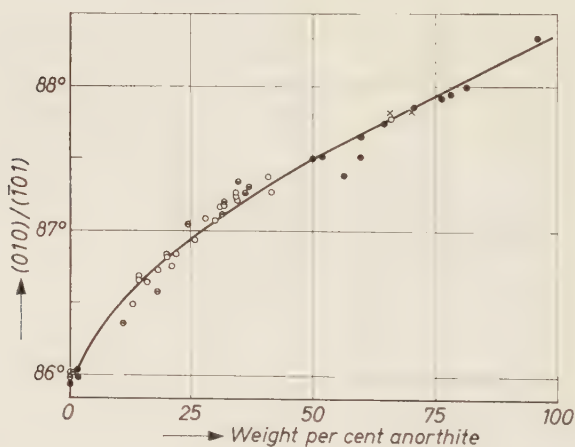


Fig. 4. Plot of the reciprocal lattice angle $(010)/(\bar{1}01)$ against composition as weight per cent anorthite. For symbols see Fig. 1

through them. Thus there is clearly a linear relationship between γ^* and the other two lattice angles, α^* and $(010)/(\bar{1}01)$. The work of SMITH (1956) indicates that there is also a linear relationship between γ^* and β^* for the low-temperature plagioclases.

The above results might lead one to believe that the relationship between anorthite content and the various lattice angles for the low-

(Continued)

β	Locality	Rock type
—	Chester Co., Penna.	Diabase
116° 22'	Lake Co., Oregon	Basalt porphyry
116° 31'	Vivero, NW Spain	Albite-microcline pegmatite
116° 17'	Sultan Hamud, Kenya	Pegmatite
116° 38'	Corundum Hill, S. C.	Pegmatite
116° 29'	V. Maggia, Switzerl.	Pegmatite
116° 25'	Alp Rischuna, Switz.	Alpine vein
116° 38'	V. Maggia, Switzerl.	Alpine vein Bn 603
116° 20'	V. Maggia, Switzerl.	Alpine vein Bn 651
116° 17'	V. Maggia, Switzerl.	Alpine vein G 598
116° 23'	V. Maggia, Switzerl.	Alpine vein G 506
116° 24'	V. Maggia, Switzerl.	Alpine vein Hr 552

mineral. petrogr. Mitt. **33**, 161—166.

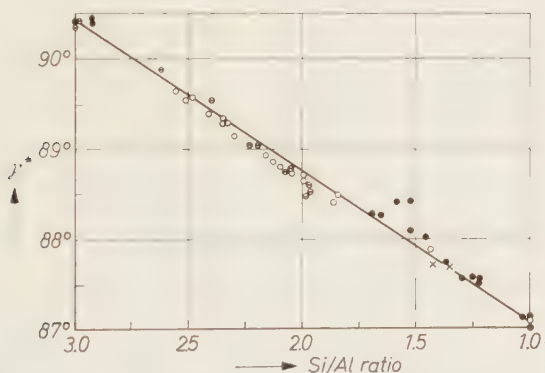


Fig. 5. Plot of the reciprocal lattice angle γ^* against the Si/Al atomic ratio. For symbols see Fig. 1

temperature plagioclases is also linear. This is not the case, as is clearly seen in Figs. 3 and 4. γ^* changes by about 2° from An_0 to An_{50} , but only by a further $1^\circ 15'$ from An_{50} to An_{100} . The effect of substitution of anorthite is thus large at the beginning, but falls off with further substitution. To test whether the Si/Al ratio might be the deciding factor, a plot, as in Fig. 5, of γ^* against the Si/Al ratio was made. It is a straight line. This can only hold for the low-temperature plagioclases with "maximum" order.

The two main complications in the structure of the low-temperature plagioclases are the peristerite unmixing and the intermediate superlattice with its split type-(*b*) reflections. These do not affect the present argument since 1. only homogeneous specimens have been considered (judged by the presence of only *one* set of *a*-reflections) and 2. the split type-(*b*) reflections do not appear to affect the lattice constants.

IV. The heated specimens

1. Changes in the reciprocal lattice angles

Fig. 6 is a diagram of α^* against γ^* . In it is included the line *A—C'* for the low-temperature plagioclases from Fig. 1. In addition the lines for the microclines (*D—E*) and for the high-temperature alkali feldspars series (*B—E*) have been inserted (compare MACKENZIE and SMITH, 1955).

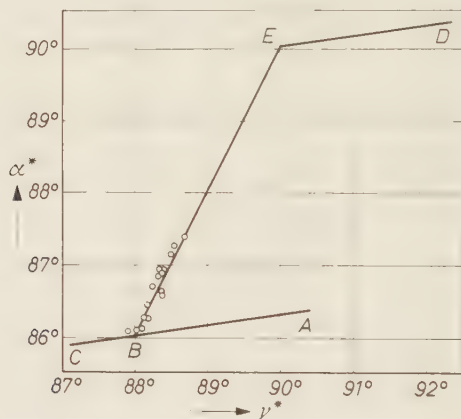


Fig. 6. Diagram of the reciprocal lattice angles γ^* against α^* . The line *ABC* for the plagioclases has been taken from Fig. 1. *DE* represents the microcline series and *BE* the high-temperature alkali feldspar series. The values for the plagioclases heated for 20 days at 1140° C from Table 3 have been plotted

If the points for all plagioclases richer in albite than about An_{60} (when x-rayed at room temperature) were plotted, they would show a progressive movement along the line *AC*, and finally reach the point *B* (approximate coordinates $\gamma^* = 88^\circ 00'$, $\alpha^* = 86^\circ 00'$) on being heated. SCHNEIDER (1957) found that the time required to reach the point *B* decreases with increasing temperature and anorthite content, but varies with the material. He was concerned only with the angle γ^* and neglected the angle α^* .

Further heating produces *hitherto unknown* changes causing movement up the line *BE*. Crystals selected from those already photographed and described in Section III were heated for 20 days at 1140°C². The results are given in Table 3 and plotted in Fig. 6. The points all lie, within experimental error, on the line *BE*. None lies in

Table 3. *Plagioclases heated for 20 days at 1140°C*

No.	An ⁰ / ₀	α^*	γ^*	(010)/ ($\bar{1}$ 01)	β	Twin- ning	Remarks
60 A ¹	7	87° 23'	88° 41'	88° 36'	116° 02'	T ²	K 102,6 Kenya
9 A	13	86° 53'	88° 21'	88° 21'	116° 15'	T	
10 A	14	87° 09'	88° 28'	88° 29'	116° 20'	T	K 227 Kenya
11 A	14	86° 55'	88° 20'	88° 19'	—	T	
17 A	16	87° 16'	88° 32'	88° 32'	116° 25'	T	
13 A	20	86° 55'	88° 23'	88° 20'	116° 20'		
14 A	21	86° 50'	88° 18'	88° 22'	116° 27'		
61 A ³	22	86° 36'	88° 22'	88° 09'	116° 09'		
3 A	26	86° 35'	88° 22'	88° 03'	—		
18 A	31	86° 26'	88° 10'	87° 58'	116° 22'		
48 A	31.3	86° 15'	88° 10'	87° 52'	116° 00'		
8 A	32	86° 41'	88° 13'	88° 03'	116° 16'		
53 A	32	86° 07'	88° 05'	87° 47'	116° 20'		
20 A	34	86° 16'	88° 08'	87° 49'	116° 23'		
49 A	34.7	86° 07'	88° 05'	87° 48'	116° 16'		
55 A	37	86° 05'	88° 02'	87° 47'	116° 18'		
29 A	50	86° 05'	87° 53'	87° 54'	116° 15'		

¹ Heated for only 10 days at 1140°C. The specimen was originally unmixed (see BROWN, 1960, Table 1, no. 15) but became homogeneous on heating.

² Indicates that the crystal developed microcline type twinning.

³ Was originally zoned so the composition stated is only approximate.

the field *ABED*. This is of great significance. These points do not represent final values but probably show the path followed by the plagioclases on being heated. The fact that the movement along the line *BE* is inversely proportional to the anorthite content (Fig. 7), indicates that this movement is dependent on the Si/Al ratio.

In order to study these new changes in detail, material previously examined by SCHNEIDER was heated for further periods of time at 1050°C and 1100°C. The results are given in Table 4 and plotted in

² Except no. 60A which was heated for only 10 days.

Figs. 8 and 9. These measurements for a given material were always made on one and the same piece, which was returned to the oven after each photographing. As can be seen, *the almost pure albite, S 19, remained monoclinic at room temperature* (after having been heated for 70 days at 1000°C followed by 35 days at 1050°C). This shows that monalbite can exist at room temperature, and therefore fully deserves

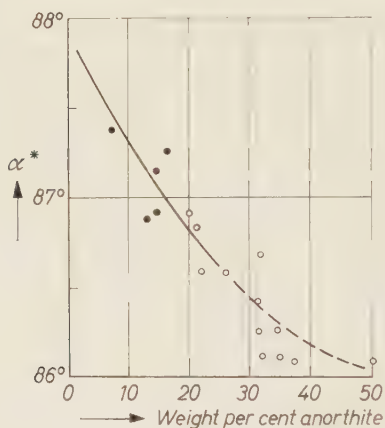


Fig. 7

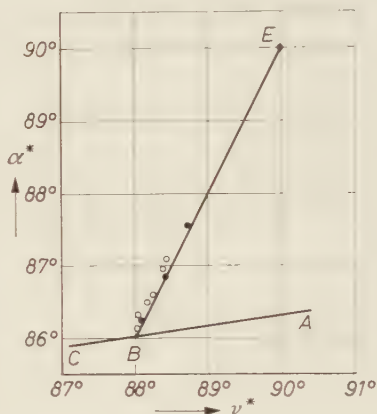


Fig. 8

Fig. 7. Plot of the reciprocal lattice angle α^* against composition as weight per cent anorthite for plagioclases heated for 20 days at 1140°C: ● crystals which became twinned; ○ crystals which remained untwinned

Fig. 8. Plot of the reciprocal lattice angles α^* against γ^* : ● albite, (S 19) and ○ oligoclase (S 28) heated for different periods of time at 1050°C and 1100°C. Compare Table 4.

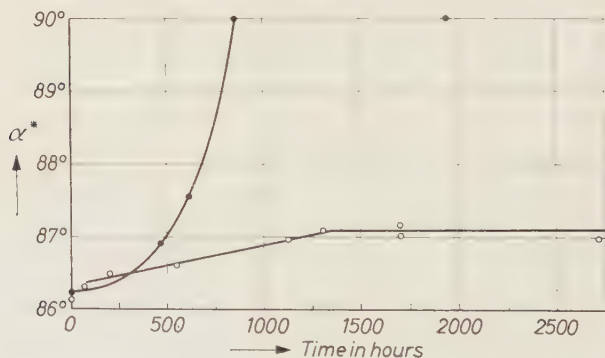


Fig. 9. Rate of change of the reciprocal lattice angle α^* with time: ● albite heated at 1050°C, ○ oligoclase heated at 1100°C.

a name of its own. On the other hand, the oligoclase, S 28, reached a value for α^* of $87^\circ 10'$ (after 45 days at 1000°C followed by 71 days at 1100°C). It is possible that heating at a higher temperature would produce a larger change, since slow cooling produces a slight return (no. 73a). In all stages—except the last one for S 19, when the material remained monoclinic at room temperature—twinning of the microcline type was present which became perfect and balanced (compare the section on twinning below). An interesting change is the increase in the angle β^* .

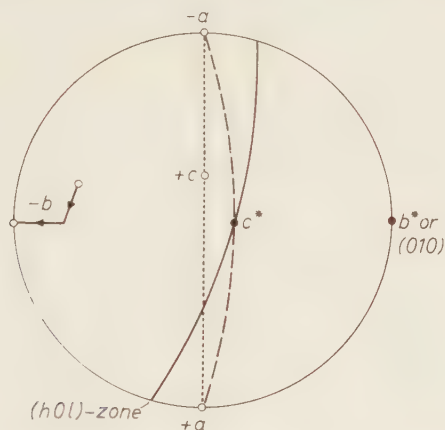


Fig. 10. Stereogram showing the changes undergone by albite on long heating. The angles α^* and γ^* have been exaggerated. Full line: albite (low), point A; dashed line: point B; dotted line: monalbite, point E in Fig. 6 (Wulff net, upper hemisphere projection)

In the case of S 28, the rate of change of the lattice angles with time is slow and the change itself is small, so that it is not possible to determine if the rate of change is exactly linear with time or not (Fig. 9). Any deviation from linearity would be covered by the errors in measurement. The almost pure albite, S 19, shows a more rapid rate of change which is not linear. It increases as monoclinic symmetry is approached.

The geometry of these changes can also be depicted in a stereogram (Fig. 10).

1. $A \rightarrow B$: Rotation of the $(h0l)$ zone about c^* , until γ becomes $\sim 90^\circ$ (from $87^\circ 40'$ to $90^\circ 20'$). γ^* becomes approximately equal to $(010)/(101)$.

2. $B \rightarrow E$: Rotation of the $(h0l)$ zone about the a -axis, until α and γ (and α^* and γ^*) become 90° .

2. The relationship between γ^* and the reciprocal lattice axes

Table 4 lists the lengths of the reciprocal axes for the two materials on the line *BE*. There is a decrease in all of these axes on heating, which corresponds to an increase in the lengths of all axes in the direct cell giving rise to an increase in cell volume. A plot of a^* against γ^* for these two materials is given in Fig. 11, along with the plotted points for some natural and heated plagioclases (values taken from SMITH, 1956). In addition, a few values for alkali feldspars from DONNAY and DONNAY and from LAVES (1952) have been plotted. The

Table 4. *Change of lattice*

Number	Time (hrs.)	α^*	β^{*1}	γ^*	$(010)/(\bar{1}01)$
S 19, 0.5% anorthite. Schmirntal,					
62	—	86° 15'	—	88° 06'	—
63	478	86° 55'	63° 36'	88° 26'	88° 16'
64	610	87° 33'	63° 40'	88° 43'	88° 39'
65	850	90° 00'	63° 53'	90° 00'	90° 00'
66	1936	90° 00'	63° 50'	90° 00'	90° 00'
S 28, 13% anorthite. Amelia County,					
67	—	86° 09'	—	88° 02'	—
68	70	86° 19'	63° 25'	88° 03'	—
69	217	86° 30'	63° 24'	88° 10'	88° 04'
70	550	86° 37'	63° 27'	88° 14'	88° 12'
71	1120	86° 57'	63° 39'	88° 23'	88° 21'
72	1297	87° 05'	63° 35'	88° 26'	88° 25'
73	1700	87° 10'	63° 38'	88° 26'	88° 27'
73a	1700	87° 00'	—	88° 18'	88° 21'
74	2736	86° 58'	—	—	—
Alkali feldspar					
75	—	90° 00'	63° 46'	90° 00'	—

¹ β^* has been calculated from $\cos \beta^* = \frac{a^{*2} + c^{*2} - (\bar{1}01^*)^2}{2 \cdot a^* \cdot c^*}$.

² See Section IV, 4 on twinning.

³ Previous heat treatment — 70 days at 1000°C (SCHNEIDER, 1957).

⁴ Previous heat treatment — 45 days at 1000°C (SCHNEIDER, 1957).

Nos. 62–65 represent the same crystal, as do nos. 67–73a. The alkali feld-

change in a^* on going from A to B is small in comparison with the change in it on going from B to E . The total effect of heating on a^* for albite on the path AB seems to be smaller than the effect of the substitution of anorthite, though the changes themselves are small and may lie just outside the limit of error. Though the values for nos. 67 to 69 are less accurate than for the others (because the crystals have smeared reflections), a definite change in a^* for the two materials can be seen in Table 4. The similarity of the changes for these two and for the alkali feldspars in Fig. 11 should be noted. On going from albite(low) to monalbite, b^* shows a continuous decrease which cor-

constants with time on heating

a^* (\AA^{-1})	b^* (\AA^{-1})	c^* (\AA^{-1})	$\bar{1}01^*$ (\AA^{-1})	State of twinning ²
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------------	--------------------------------

Austria³. Temperature 1050°C.

0.1370	0.0779	0.1575	—	ideal
0.1364	0.0777	0.1575	0.1559	ideal
0.1356	0.0777	(0.1570)	0.1554	ideal
0.1330	0.0772	0.1561	0.1542	untwinned
0.13377	0.07726	0.15646	—	untwinned

Virginia⁴. Temperature 1100°C.

0.1370	0.0780	0.1574	—	smeared
0.1370	0.0779	0.1574	0.1557	smeared
0.1371	0.0779	0.1577	0.1559	smeared
0.1369	0.0778	0.1575	0.1558	ideal
0.1359	0.0777	0.1572	0.1555	ideal
0.1362	0.0776	0.1575	0.1558	ideal
0.1356	0.0777	0.1571	0.1554	ideal
—	—	—	—	ideal
—	—	—	—	ideal

Or₆₇Ab₃₃, synthetic

0.13424	0.07716	0.15585	—	untwinned
---------	---------	---------	---	-----------

spar, no. 75, from DONNAY and DONNAY has been included for comparison with monalbite, no. 66.

The accuracy in the reciprocal lattice angles is $\pm 5'$, in the reciprocal lengths $\pm 0.2\%$, except in the case of nos. 67–69 where the accuracy is less due to smeared reflections. In the case of no. 66, the accuracy in β^* (measured on the films) is $\pm 2'$ and in the lengths $\pm 0.04\%$.

responds to but is larger than the decrease in b^* from microcline(low) to sanidine(high).

c^* shows changes different from those of a^* and b^* in the plagioclases. On heating albite(low), c^* increases from about 0.1565 \AA^{-1} at A to about 0.1574 \AA^{-1} at B , a value slightly in excess of that of low An_{50} or indeed of that of pure anorthite. On going from B to E , c^* decreases to about 0.1564 \AA^{-1} . Compare Fig. 12. In the alkali feldspar series, c^* decreases more rapidly with change in γ^* (see Table 5, DONNAY and DONNAY), whereas in the K-feldspar series it increases from microcline(low) to sanidine(high).

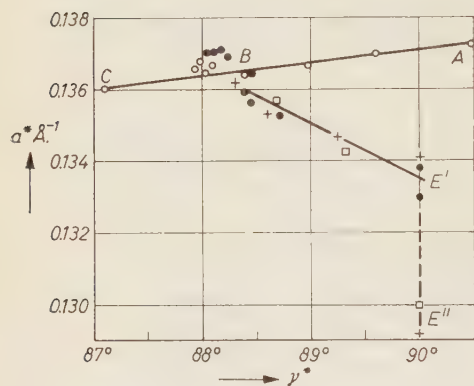


Fig. 11

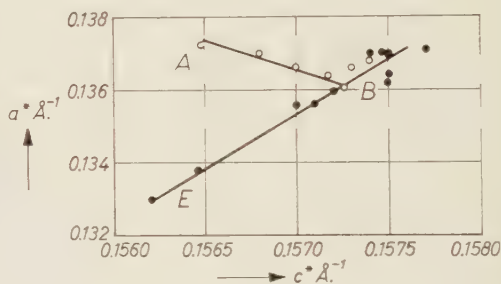


Fig. 12

Fig. 11. Plot of the reciprocal lattice parameters a^* against γ^* : \circ natural and heated plagioclases (from SMITH, 1956; anorthite from COLE, SÖRUM and TAYLOR); \times alkali feldspars from DONNAY and DONNAY; \square alkali feldspars from LAVES (1952); \bullet heated plagioclases, this work, Table 4. The units of a^* are \AA^{-1}

Fig. 12. Plot of the reciprocal lattice parameters a^* against c^* : \circ natural and heated plagioclases (as in Fig. 11); \bullet heated plagioclases, this work, Table 4. The units are \AA^{-1}

The great similarity between the lattice constants of monalbite, no. 66, and of the alkali feldspar which has a monoclinic-triclinic displacive transformation just below room temperature (composition $\text{Or}_{67}\text{Ab}_{33}$) can be seen in Table 4. The differences are 1 in 280 for a^* , 1 in 800 for b^* and 1 in 250 for c^* . The angle β^* differs by only 4 minutes.

3. The powder patterns of the plagioclases

The regularities shown in the reciprocal lattice constants of plagioclases on the lines ABC and BE of Fig. 6 are of a striking nature. It is to be expected that the powder patterns of plagioclases on either

Table 5. *Values of 2θ for anorthite*

Index of line	$2\theta_{calc}$	$2\theta_{extrapol.}$	Difference	Wave-length
20 $\bar{1}$	22° 00'	21° 58'	− 2'	CuK α 1.5418 Å (weighted average)
1 $\bar{1}$ 1	22° 42'	22° 51'	+ 9'	
1 $\bar{3}$ 0	23° 32'	23° 30'	− 2'	
111	23° 42'	23° 49'	+ 7'	
130	24° 36'	24° 33'	− 3'	
11 $\bar{2}$	25° 46'	25° 42'	− 4'	CuK α_1 1.54051 Å
1 $\bar{1}$ 2	26° 30'	26° 27'	− 3'	
1 $\bar{3}$ 1	29° 22'	29° 26'	+ 4'	
131	31° 38'	31° 46'	+ 8'	
1 $\bar{3}$ 2	33° 44'	33° 40'	+ 4'	
241	35° 31'	35° 26'	+ 5'	
24 $\bar{1}$	35° 53'	35° 48'	+ 5'	

Calculated from the lattice constants of anorthite from COLE, SÖRUM and TAYLOR (1951):

$$\begin{array}{ll}
 \alpha^* & 85.89^\circ \\
 \beta^* & 64.03^\circ \\
 \gamma^* & 87.10^\circ
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{ll}
 a^* & 0.13607 \\
 b^* & 0.07789 \\
 c^* & 0.15725.
 \end{array}$$

of these two paths should show regular changes in the angular separation of pairs of related lines. In order to test this, the 2θ values for powder lines of four low temperature plagioclases, of albite-analbite

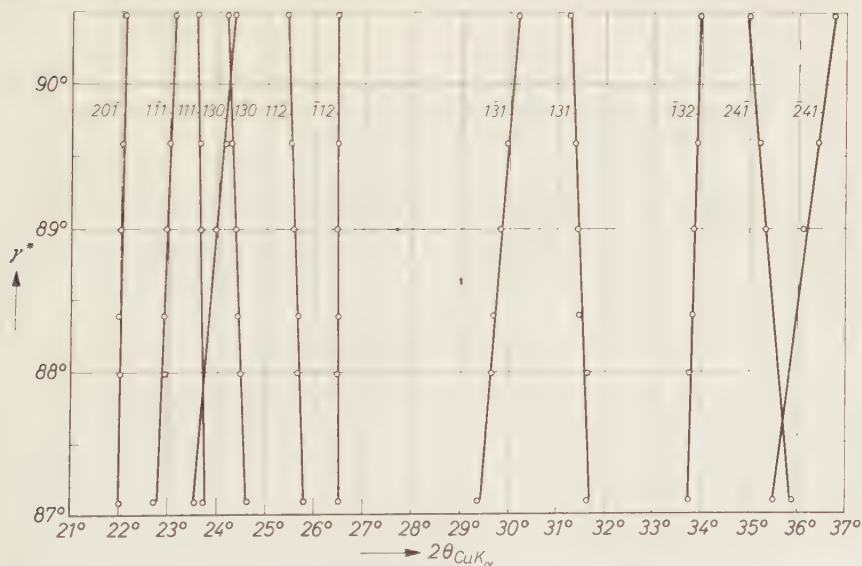


Fig. 13. Plot of the reciprocal lattice angle γ^* against the 2θ values for well-resolved powder diffraction lines in the range 21–37°, using CuK α radiation

(all from SMITH, 1956) and the calculated values for anorthite³ have been plotted against γ^* in Fig. 13. This has been done for lines in the region 2θ from $21-37^\circ$ for $\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation. The relationship is linear as is to be expected.

The angular separation of the lines 131 and $\bar{1}\bar{3}1$ has been used in the past as an indication of the state of a given plagioclase where the composition is known (SMITH, 1956; SMITH and YODER, 1956; MACKENZIE, 1957). Fig. 14 shows a plot of this separation against γ^* for plagioclases lying on the line ABC ⁴ as well as for some on the line BE (the values given in Table 6 have been calculated from the lattice

Table 6. *Calculated values for $2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}1}$ for plagioclases on the line BE*

Number	Weight % anorthite	γ^*	$2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}1}$
70	13	$88^\circ 14'$	1.683°
73	13	$88^\circ 26'$	1.433°
63	0.5	$88^\circ 26'$	1.533°
64	0.5	$88^\circ 43'$	1.217°
66	0.5	$90^\circ 00'$	0°
18 A	31	$88^\circ 10'$	1.77°
13 A	20	$88^\circ 23'$	1.533°
60 A	7	$88^\circ 41'$	1.300°

The values of $2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}1}$ for nos. 70, 73, 63, 64 and 66 have been calculated from the lattice constants in Table 4. Those for 18 A, 13 A and 60 A from the angular values in Table 3, and from the following values:

60 A: $a^* = 0.1353$, $b^* = 0.0774$, $c^* = 0.1565$, $\bar{1}01^* = 0.1548$, $\beta^*_{\text{calc}} = 64^\circ 02'$;
 13 A: $a^* = 0.1363$, $b^* = (0.0766)$, $c^* = 0.1568$, $\bar{1}01^* = 0.1552$, $\beta^*_{\text{calc}} = 63^\circ 30'$;
 18 A: $a^* = 0.1372$, $b^* = 0.0781$, $c^* = 0.1576$, $\bar{1}01^* = 0.1563$, $\beta^*_{\text{calc}} = 63^\circ 21'$.

The errors in the reciprocal lengths are $\pm 0.2^\circ_0$. The unit is the reciprocal Ångström.

³ These were obtained by calculation from the lattice constants given by COLE, SÖRUM and TAYLOR (1951) and are listed in Table 5. They should be compared with the values obtained from albite(low) and albite-analbite by extrapolation to the value of γ^* for anorthite. The differences are probably caused by the difference in β^* of $30'$.

⁴ MACKENZIE (1957) has synthesized Na-feldspars hydrothermally with all values for the angular separation $2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}1}$ between 1.4° and 2° . Slightly disordered albites occur in nature. Table 7 lists the values for some albites from Alpine veins measured on a Phillips diffractometer. The values have been plotted in Fig. 14.

constants given in Table 4). It is clear that values for $2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ can correspond to two completely different states at a fixed composition, or if the composition is not known, to many different states and compositions. This separation alone can thus be used neither as an index for the degree of order nor as means of determining the composition. This was pointed out by SMITH (1956) and by SMITH and YODER (1956). If, however, the separations of one or two other such pairs are known, we can determine the position of a plagioclase in Fig. 6 and give good estimates of all its lattice constants.

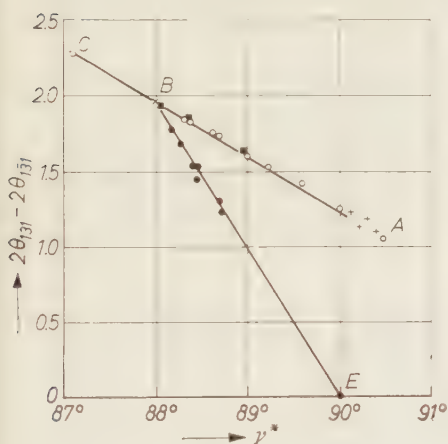


Fig. 14

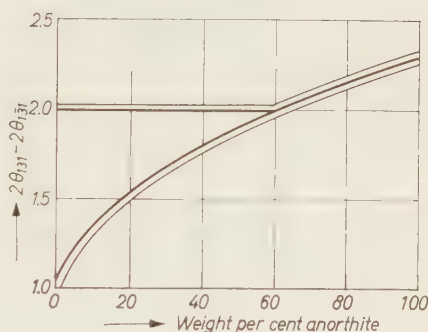


Fig. 15

Fig. 14. Plot of the angular separation $2\theta_{131} - 2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ against the reciprocal lattice angle γ^* : ○ natural plagioclases and ■ heated plagioclases (from SMITH, 1956; anorthite from COLE, SÖRUM and TAYLOR); × synthetic plagioclases (average value from SMITH); + albites from Alpine veins, Table 7; ● heated plagioclases, this work (Table 6)

Fig. 15. Field delimiting the relations between the angular separation $2\theta_{131} - 2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ and composition as weight per cent anorthite for plagioclases on the line ABC in Fig. 6. The thick lines indicate the relations derived from Fig. 3 and 14, the thin lines make allowance for scatter of values

The information contained in Fig. 3 and 14 enables us to draw up the relationship between composition and $2\theta_{131} - 2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ for all plagioclases on the line ABC. This is given in Fig. 15. This figure should be compared with Fig. 3 of SMITH and YODER. The only points in their diagram which do not fall in the field outlined in Fig. 15 are certain of those for plagioclases in the composition range An_{50-65} , mostly from thick mafic intrusions. Similar results have been found by SMITH and

Table 7. *Values of $2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ for some albites*

Number	An %	α^*	γ^*	(010)/($\bar{1}$ 01)	$2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$
56	0.15	$86^\circ 13'$	$90^\circ 08'$	$86^\circ 06'$	1.212°
57	0.3	$86^\circ 24'$	$90^\circ 24'$	$85^\circ 58'$	1.10
58	0.1	$86^\circ 18'$	$90^\circ 18'$	$86^\circ 02'$	1.19
59	0.07	$86^\circ 17'$	$90^\circ 12'$	$86^\circ 08'$	1.175

The values for $2\theta_{131}-2\theta_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ were measured on a Phillips diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The settings were: rate meter—8; time constant—2; multiplier—1; slit— 1° . 1° of 2θ equaled 16 cm on the paper. The samples were run in both directions and the average values taken.

GAY (1958, Fig. 1). They put forward the suggestion that “the low series as previously defined may be metastable over the region An_0 to An_{50} . . .” (ibid., p. 755). It is not clear to the writer what the word metastable means in this context, but it seems to him, on the basis of Fig. 15, that the anomaly is perhaps more likely to be found in the plagioclases in the range An_{50-65} .

4. The development of twinning on heating

The development of microcline type twinning on heating albite has been discussed by BASKIN (1956b) and SCHNEIDER (1957). Twinning of this nature indicates that the crystal was monoclinic at some higher temperature and that the twinning developed on cooling (see LAVES, 1950, p. 554—558). The sequence of events found by the writer is given below. Reference should be made to the photographs of twinning published by BASKIN and by SCHNEIDER and to Table 8.

Table 8. *Rate of change in days at various temperatures*

Position in Fig. 6	$A \rightarrow B$	B	$\sim B$	$\sim B \rightarrow E$
Stage in twinning (see text)	I	II	III—IV	V
albite 1050°C	6	< 2	8	35^1
albite 1000°C	40	5	15—20	—
oligoclase 1100°C	—	—	10^1	?
oligoclase 1050°C	< 2	< 2	14—18	—
oligoclase 1000°C	5—10	35	20—25	—

¹ Values taken from Table 4. The remaining values have been obtained by re-examination of SCHNEIDER's photographs. It is possible that the temperatures quoted by him are 50°C too low, thus accounting for the discrepancy in his times and those found by other workers. The times are given in days.

I. The reciprocal lattice angles change from those of albite(low), point *A* in Fig. 6, to those of albite(high), point *B*. No twinning develops.

II. No change in the lattice constants occurs for some time. No twinning develops. See Fig. 16a, and the section on homogenization in the discussion.

III. Perfect albite and perfect pericline twins develop⁵. The crystal remains at point *B*. The main part of the crystal, $A_1 = P_1$, is related by the albite law to A_2 and by the pericline law to P_2 . A_2 and P_2 are

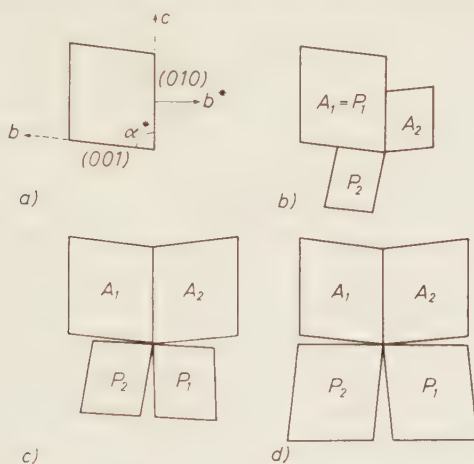


Fig. 16. Diagrammatic representation of successive stages in the development of twinning in albite with progressive heating followed by quenching. Projection parallel to the a -axis. The areas of the parallelograms are meant to indicate roughly the relative amounts of the respective twins. The domains are of sub-microscopic size

related by no twin law (Fig. 16b). The amounts of A_2 and P_2 are always equal, indicating that they were formed by some common cause or causes.

IV. Splitting of the $A_1 = P_1$ position into two now occurs. This is equivalent to a rotation of $A_{1,2}$ relative to $P_{1,2}$ (Fig. 16c). The twin relationships which now hold are A_1 to A_2 by the albite law and P_1 to P_2 by the pericline law. A_2 approaches A_1 in amount, whereas P_1 and P_2 are always equal in amount. Material twinned after the albite law is,

⁵ One must distinguish between twins already present before heating and those which develop on heating. In this investigation care was taken that the original samples were untwinned.

however, always more abundant than that twinned after the pericline law. Reflections belonging to the pair A_1 , P_1 are joined by diffuse lines, indicating the existence of intermediate orientations due to a tendency of coherence of the twinned domains. These lines are what BASKIN described as "smeared" reflections.

Further heating produces further rotation until the twin axis for the pericline twins, b , coincides with the twin axis of the albite twins, b^* (Fig. 16d). In this state the twinning is described as ideal. The lattice angles change *very slowly* towards a more monoclinic state when measured at room temperature, as the twinning becomes perfect. The maximum increase in α^* is usually about 15–30'.

V. Movement continues along the line BE , even after the attainment of the ideal state. When the amounts of material twinned after the two laws are equal (for each law), the state is described as balanced. Movement along BE leads to a more balanced state (Fig. 16d). The continued change in the lattice angles produces a decrease in the angle between b and b^* , and therefore a change in the positions of the reflections of the pericline twins and those of the albite twins. In the monoclinic state, the reflections merge to form one single reflection since "twinning" after these laws is then identical with a single crystal.

All three plagioclases investigated by SCHNEIDER became ideally twinned on being heated at temperatures considerably below their melting points; the lowest temperature he used was 950°C. The plagioclase with the highest anorthite content, which had been monoclinic at high temperature was An_{13} . The writer found that the displacive transformation to the monoclinic state occurs below the melting point for plagioclases up to An_{16} (Table 3) and perhaps as far as An_{21} , since this latter crystal, no. 14A, developed twinning as in state III above.

V. Discussion

1. The nature of the changes shown by the plagioclases on heating in the light of recent structure determinations

All the evidence which has been accumulated in the last 10 years on polymorphism in the plagioclases and potassium feldspars points to it being due to changes in Si/Al order⁶. The results of all structural determinations support this and led to the conclusion that sanidine-

⁶ Excluding the effects of Ca/Na order-disorder in the basic plagioclases. Compare a discussion of the pertinent literature by LAVES (1960).

(high) is completely disordered (COLE, SÖRUM and KENNARD, 1949); that microcline (intermediate) is partially ordered (BAILEY and TAYLOR, 1955); that "high albite" is completely disordered and that albite(low) is almost completely ordered (both albite structures from FERGUSON, TRAILL and TAYLOR, 1958); see in this connection the nuclear magnetic resonance experiments by BRUN *et al.* (1960).

There are significant differences in the sizes of the Si/Al tetrahedra in the low-temperature feldspars. One of them $-\text{Si}_1(0)$ in the notation of MEGAW (1956) is always larger than the others. The significance of the differences between the others is more questionable. The scatter in values found by BAILEY and TAYLOR for microcline (intermediate) using three-dimensional Fourier sections and lines is very small in comparison with that found by FERGUSON for albite(low) using two-dimensional projections (compare BAILEY and TAYLOR, Table 8 with FERGUSON, TRAILL and TAYLOR, Table 6). Until the results of the promised three-dimensional analysis of albite(low) are available, it is not possible to make a decision regarding tetrahedra other than $\text{Si}_1(0)$. This also applies to the structural determination of "high albite"—heated Amelia albite with lattice constants corresponding to the point *B* in Fig. 6—which TRAILL reports as being fully disordered. TRAILL's results are consistent with the material being fully disordered, but are insufficient proof that it is indeed fully disordered.

The newly discovered changes in lattice constants, shown by plagioclases heated for long periods of time and described in Section IV of this paper, extend beyond the point *B* in Fig. 6 and, in the case of S 19, up to the point *E*. They are of the same order of magnitude as the differences between those of albite(low) and albite(high). It is possible to argue that these changes are not characteristic of definite structural states but are due to some spurious effect or effects. The film of glass which develops on albite crystals when heated for long periods of time at 1050 °C might, for example, prevent the return to triclinic symmetry. This could, however, only account for the lattice angles and not for changes in the axial lengths, nor for changes in the intensities of certain reflections⁷. Again, the fact that such change is not limited to those crystals which develop microcline type twinning (Figs. 6 and 7) rules out the possibility that it is caused by this twinning.

⁷ The intensities of reflections of monalbite will be given and compared with those of other feldspars in a later paper.

It is concluded that the changes along the line *BE* towards monoclinic symmetry are due to an increase in the degree of disorder⁸. All the evidence cited in the past in favour of this thesis applies equally forcefully to these new changes. If this be granted, it follows that the conclusions reached by TRAILL that "high albite" is completely disordered should be reinterpreted as meaning that it is highly disordered.

2. The homogenization of unmixed plagioclases on heating

As described in Section IV, 1. the path followed by all plagioclases from An_0 to about An_{50-60} on being heated is initially *A—B* in Fig. 6. At the state *B*, all such plagioclases have virtually the same lattice constants. As a consequence the two phases of an unmixed plagioclase could attain the same lattice constants on being heated, without more than *local* diffusion of Si and Al through the framework. The crystal would, however, appear homogeneous since only one set of reflections would be present. Homogenisation can be considered to take place in two steps:—1. local disordering giving rise to the same lattice constants in the two "phases" and 2. diffusion of Si and Al (and of Ca and Na) through the crystal producing stoichiometric homogeneity. It is almost certain that step 1. proceeds more rapidly than step 2., but both will proceed simultaneously.

The most interesting feature in the heating of unmixed crystals (of the peristerite type) is the very rapid decrease in the relative amount of the albite-rich phase, until reflections from it can no longer be seen. SCHNEIDER interprets this as meaning that the albite-rich phase dissolves in the anorthite-rich phase (*ibid.* p. 253—258)⁹. Reasons have been presented (BROWN, 1960) for believing that the anorthite-rich phase is encaged by the albite-rich phase in unmixed crystals. The anorthite-rich phase contains more Al than can be accommodated in one site, so the phase is already disordered to some extent. Units of this phase should act as nuclei for the growth of "disorder", which would spread out from them. The anorthite-rich phase would thus appear to grow at the expense of the albite-rich phase on heating.

⁸ The possibility that the crystal somehow becomes ordered again seems to the writer so improbable, as not to require further discussion.

⁹ The photographs of these stages taken by SCHNEIDER were re-examined and the conclusion reached that the values given by him for the "%Albit" in Table 3 are much too high.

At the same time diffusion will begin to erase compositional differences in the crystal, a process which requires time. The second stage in the disordering process (indicated by the formation of twinning and movement along the line BE) presumably cannot begin, until the crystal has become chemically homogeneous. This argument enables us to account for the abnormally long period of time¹⁰ spent at B by the oligoclase, in comparison with the originally homogeneous albite, S 19.

3. Relations at high temperatures and the displacive transformation

The behaviour of crystals with lattice constants at room temperature corresponding to the point B in Fig. 6 is complicated. The confusion is increased by the lack of a third variable in representing conditions of crystals in this state. The temperature plays a very great rôle, since some crystals become monoclinic at higher temperatures while others do not. LAVES (1960, Fig. 8a) has introduced the idea of "Neigung" or "tendency" to become monoclinic at higher temperatures. This tendency increases in the direction albite(low)—albite(high) and becomes very large in the state analbite, increasing rapidly from albite(high) to analbite.

The lattice constants of such crystals should also be measured at a series of temperatures in order to determine not only the temperature of the monoclinic-triclinic displacive transformation but also the rate of change of the lattice constants with rising temperature, i.e. the tendency to become monoclinic. This must be done rapidly so that no changes in order occur. Such a series of experiments has been carried out by MACKENZIE (1952). He determined the angular separation of the pair of powder lines $111-1\bar{1}1$ using CuK_α radiation as a function of temperature for $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, for some acid plagioclases and for certain alkali feldspars, synthesized "dry" or hydrothermally. (He also investigated the effects of heating at high temperatures on the separation of the two lines.) The crystals approach monoclinic symmetry on rise of temperature presumably by the shortest path, i.e. by movement along the line BE in Fig. 6. The pair of lines he used and the other pair $131-1\bar{3}1$ (Fig. 14) are both $1k1-1\bar{k}1$ pairs and it follows that similar relationships hold for both, in this case the variation with γ^* shown in

¹⁰ At 1000°C it required 9 days for the step $A-B$ (when 95% of the crystal had reached state B), whereas 35 days were spent at B before microcline type twinning began.

Fig. 14 for $131-1\bar{3}1$. We may thus deduce the values of γ^* at various temperature from the separation $2\theta_{111}-2\theta_{1\bar{1}1}$ ¹¹. These values are listed in Table 9 along with those for natural alkali feldspars from LAVES (1952). They can be plotted against temperature as in Fig. 17. It can be seen that the temperature of the displacive transformation decreases with increase in γ^* as is to be expected, and also that it changes

Table 9. *The temperature of the displacive transformation in the alkali feldspars for a given value of γ^* at room temperature*

Composition	$2\theta_{131}-2\theta_{1\bar{3}1}$ (MACKENZIE)	Deduced value of γ^* ¹	Temperature °C
Or ₃₀ Ab ₇₀	0.317	89° 16'	175°
Or ₂₅	0.482	88° 53'	300°
Or ₂₀	0.587	88° 38'	460°
Or ₁₅	0.70	88° 22'	615°
Or ₁₀	0.73	88° 17'	710°
Or ₅	0.80	88° 07'	970°
Or ₀ Ab ₁₀₀	0.86	88° 00'	1180
Observed value of γ^* (LAVES)			
Or ₃₇	—	89° 35'	60°
Or ₃₅	—	89° 18'	120°
Or ₂₃	—	88° 40'	460°
Or ₁₉	—	88° 31'	560°

¹ See Section V, 4.

more rapidly than γ^* . A plot of this temperature against γ^* is given in Fig. 18. The points for the alkali feldspar series (from LAVES, 1952) and the points deduced from MACKENZIE's data fall on the same curve¹². This curve also has the expected form—a small change in γ^* has, at first, a large influence on the temperature of the displacive transformation, but this influence falls off as the monoclinic state is approached. Thus the nearer the crystal is to the monoclinic state, the easier it is for the crystal to reach it on heating.

The curves in Figs. 17 and 18 are of the expected form—they are concave in the correct directions—and it is considered that changes in composition without changes in the lattice constants would not alter

¹¹ A straight line can be drawn connecting the points for monalbite ($\gamma^* = 90^\circ$; $2\theta_{111}-2\theta_{1\bar{1}1} = 0$) and for the state *B* ($\gamma^* = 88^\circ$; $2\theta_{111}-2\theta_{1\bar{1}1} = 0.86$, the average value taken from SMITH, 1956 and DONNAY and DONNAY) and values of γ^* for a given separation read from it.

¹² Compare also Fig. 3 in MACKENZIE (1952) with Fig. 7 in LAVES (1952).

their shapes or positions very much. The great similarity in all lattice constants shown by $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and the alkali feldspars on the line BE supports this (compare Table 4 with Table 5 in DONNAY and DONNAY). It is therefore suggested that the curves in Fig. 17 very nearly represent the conditions for $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and that the temperatures in Fig. 18 (for

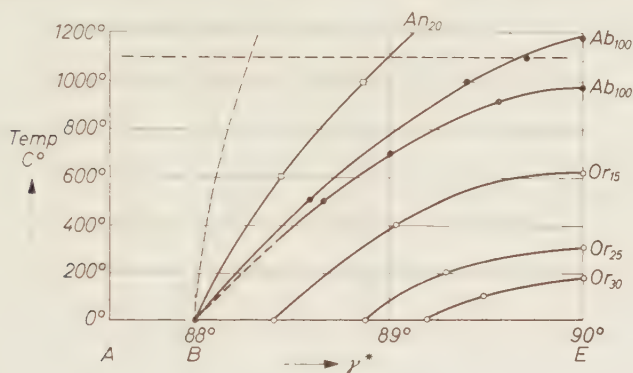


Fig. 17. Plot of the reciprocal lattice angle γ^* against temperature. The values for γ^* have been derived from data given by MACKENZIE (1952): ● albite; ○ alkali feldspars; □ oligoclase. The horizontal dashed line gives the melting temperature of albite

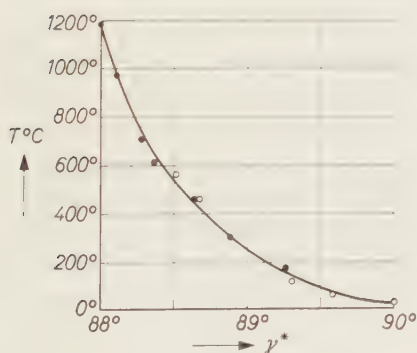


Fig. 18

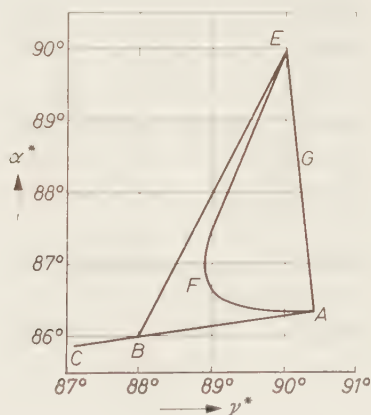


Fig. 19

Fig. 18. Plot of the temperature of the monoclinic-triclinic displacive transformation against γ^* for some alkali feldspars: ● deduced from MACKENZIE (1952); ○ from LAVES (1952)

Fig. 19. Schematic representation of paths (possible in principle) on heating albite at high temperatures

the alkali feldspars) will approximately hold for the triclinic-monoclinic transformation of analbite to monalbite.

Any future investigation of the displacive transformation in the acid plagioclases, in the alkali feldspars or in the ternary feldspars must take into consideration the values of α^* and γ^* not only at room temperature, but also at intermediate temperatures. Otherwise, any transformation temperature will in itself be of little meaning. This is well seen in the case of analbite-monolbite where this temperature varies from below room temperature nearly up to the melting point—a variation of nearly 1100°C . This very large variation—the largest known for a displacive transformation—demonstrates the paramount importance of Si/Al order-disorder in the feldspars.

4. Order-disorder states in the plagioclases

On the basis of the structure for orthoclase determined by TAYLOR (1933), LAVES drew up a table of the six main types of order possible on distributing the 4 Al and 12 Si atoms of the unit cell in the four fourfold positions of the structure (LAVES, 1950, Table 1). Diagrams for the equilibrium and non-equilibrium order conditions for K-feldspar were then proposed (HAFNER and LAVES, 1957) and these extended to albite (LAVES, 1960). These diagrams show the supposed distribution of Al with changing temperature among the four possible sites in the framework structure. HAFNER and LAVES discussed the possible paths which would be followed by microcline on being heated to a high temperature for a long time. They gave three cases which they named α , β , and γ and concluded that case γ was the most likely under these circumstances.

The path followed by albite on being heated at temperatures just below its melting point is ABE in Fig. 19. If disordering took place by a course resembling case β or γ , the path followed on heating should be similar to AFE or even AGE . If albite could be heated to some high temperature such as 2000 – 3000°C without melting, path AGE would almost certainly be followed. Now the low-temperature plagioclases on the line AB of Fig. 6 are generally considered to be ordered, i.e. they have most of or all the Al in B sites (nomenclature of HAFNER and LAVES). If on disordering albite(low), Al should be randomly distributed among the four sites or if any appreciable amount of Al should be found in A sites, it would be even more difficult to understand how all the intermediate stages could lie on the line AB and how the product,

albite(high), could have virtually the same lattice constants as a low-temperature plagioclase with 60% anorthite.

If on the path *AB*, little or no Al is to be found in the *A* sites, it follows that all the intermediate states approximate very nearly to the equilibrium states at lower temperatures. With $a_1 \approx a_2 \approx 0$ there are a limited number of possibilities determined by $b_1 + b_2 \approx 1$. A value of b_2 thus corresponds approximately to each temperature. If disordering were to occur by case γ , this would not apply and the intermediate states would probably not be stable at any temperature. On the path *BE* the second step in the disordering process is considered to occur, namely the equalisation of the amounts of Al in all four sites.

A complication in the interpretation of feldspar structures is the lack of precise knowledge about the sizes of Al-O and Si-O tetrahedra in such structures. The use of materials containing both Si and Al prejudices the question, when we wish to deduce the degrees of order from these sizes. On the other hand, the determination of these sizes from materials which contain only Si or only Al is not fully satisfactory, since the presence of both atoms in a framework structure probably tends to equalize these sizes, even in fully ordered structures. SMITH (1954) attempted to evaluate the data available at that time. His graph of tetrahedral size against content of Al (*ibid.*, Fig. 1) has been used by subsequent workers to estimate the Al content of such sites. Unfortunately no very satisfactory values were available for Al-O distances, but those which are available are consistent with a smaller value than that assumed by SMITH. In such a case the difference between Si-O and Al-O distances becomes smaller and the problem of distinguishing between them correspondingly greater, so the accuracy necessary increases. It is probable that the differences in the sizes (i. e. average values as a consequence of disorder) of the four tetrahedra in albite-analbite and in monalbite at room temperature are very small and cannot perhaps be measured with sufficient accuracy to discriminate between the many states of disorder that are possible from a theoretical point of view.

Acknowledgements

The writer is indebted to Professor F. LAVES for initiating him into feldspar studies and for his generous help and encouragement throughout the execution of this work. He wishes to acknowledge support received from the Carnegie Trust for the Universities of Scotland and

from the Swiss Federal Institute of Technology, Zürich where the work was done. He would like to thank Professors F. LAVES and R. L. PARKER and Mr. J. M. M. ROBINSON for critically reading the manuscript and for much profitable discussion.

References

- S. W. BAILEY and W. H. TAYLOR (1955), The structure of a triclinic potassium feldspar. *Acta Crystallogr.* **8**, 621—632.
- T. F. W. BARTH (1931), Permanent changes in the optical orientation of feldspars exposed to heat. *Norsk geol. Tidsskr.* **12**, 57—72.
- (1934), Polymorphic phenomena and crystal structure. *Amer. J. Sci.* **27**, 273—286.
- Y. BASKIN (1956a), A study of authigenic feldspars. *J. Geol.* **64**, 132—155.
- (1956b), Observations on heat-treated authigenic microcline and albite crystals. *J. Geol.* **64**, 219—224.
- D. S. BELIANKIN (1934), Albite from Druzhnaya Gorka works having a small angle of optical axes. *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS* **3**, 651—655.
- W. L. BROWN (1960), The crystallographic and petrologic significance of peristerite unmixing in the acid plagioclases. *Z. Kristallogr.* **113**, 330—344.
- E. BRUN, St. HAFNER, P. HARTMANN, F. LAVES und H. H. STAUB, (1960), Magnetische Kernresonanz zur Beobachtung des Al-Si-Ordnung Unordnungsgrades in einigen Feldspäten. *Z. Kristallogr.* **113**, 65—76.
- C. BURRI (1956), Optische Charakterisierung von zwischen Hoch- und Tief-temperaturformen gelegenen Übergangsstadien bei Plagioklasen. *Z. Kristallogr.* **108**, 15—43.
- F. CHAYES (1952), Relations between composition and indices of refraction in natural plagioclase. *Amer. J. Sci.*, Bowen vol. 85—105.
- F. CLAISSE (1950), A roentgenographic method for determining plagioclases. *Amer. Min.* **35**, 412—420.
- W. F. COLE, H. SÖRUM and O. KENNARD (1949), The crystal structures of orthoclase and sanidinized orthoclase. *Acta Crystallogr.* **2**, 280—287.
- , — and W. H. TAYLOR (1951), The structures of the plagioclase feldspars. *Acta Crystallogr.* **4**, 20—29.
- G. DONNAY and J. D. H. DONNAY (1952), The symmetry change in the high-temperature alkali-feldspar series. *Amer. J. Sci.*, Bowen vol. 115—132.
- R. C. EMMONS *et al.* (1953), Selected petrogenic relationships of plagioclase. *Geol. Soc. Amer.*, Memoir **52**, 1—137.
- R. B. FERGUSON, R. J. TRAILL and W. H. TAYLOR (1958), The crystal structures of low-temperature and high-temperature albites. *Acta Crystallogr.* **11**, 331—348.
- R. R. FRANCO and J. F. SCHAIRER (1951), Liquidus temperatures in mixtures of the feldspars of soda, potash, and lime. *J. Geol.* **59**, 259—267.
- J. GOODYEAR and W. J. DUFFIN (1954), The identification and determination of plagioclase feldspars by the x-ray powder method. *Min. Mag.* **30**, 306—326.
- , — (1955), The determination of the composition and thermal history of plagioclase by the x-ray powder method. *Min. Mag.* **30**, 648—656.

- S. HAFNER and F. LAVES (1957), Ordnung Unordnung und Ultrarotabsorption. II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. *Z. Kristallogr.* **109**, 204–225.
- A. KÖHLER (1949), Recent results of investigations of the feldspars. *J. Geol.* **57**, 592–599.
- F. LAVES (1950), The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars. *J. Geol.* **58**, 548–571.
- (1952), Phase relations of the alkali feldspars. *J. Geol.* **60**, 436–450 and 549–574.
- (1960), Al/Si-Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte. *Z. Kristallogr.* **113**, 265–296.
- and U. CHAISSON (1950), An x-ray investigation of the “high”-“low” albite relations. *J. Geol.* **58**, 584–592.
- und S. HAFNER (1956), Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. I. (Al/Si)-Verteilung in Feldspäten. *Z. Kristallogr.* **108**, 52–63.
- W. S. MACKENZIE (1952), The effect of temperature on the symmetry of high-temperature soda-rich feldspars. *Amer. J. Sci.*, Bowen vol., 319–342.
- (1957), The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Amer. J. Sci.* **255**, 481–516.
- and J. V. SMITH (1955), The alkali feldspars: I. Orthoclase-micropertthites. *Amer. Min.* **40**, 707–732.
- H. D. MEGAW (1956), Notation for feldspar structures. *Acta Crystallogr.* **9**, 56–60.
- T. R. SCHNEIDER (1957), Röntgenographische und optische Untersuchung der Umwandlung Albit-Analbit-Monalbit. *Z. Kristallogr.* **109**, 245–271.
- and F. LAVES (1957), Barbierit oder Monalbit? *Z. Kristallogr.* **109**, 241–244.
- J. R. SMITH and H. S. YODER (1956), Variations in x-ray powder diffraction patterns of plagioclase feldspars. *Amer. Min.* **41**, 632–647.
- J. V. SMITH (1954), A review of the Al—O and Si—O distances. *Acta Crystallogr.* **7**, 479–481.
- (1956), The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. I. The soda-rich plagioclases. *Min. Mag.* **31**, 47–68.
- and P. GAY (1958), The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. II. *Min. Mag.* **31**, 744–762.
- E. SPENCER (1937), The potash-soda-feldspars. I. Thermal stability. *Min. Mag.* **24**, 453–494.
- W. H. TAYLOR (1933), The structure of sanidine and other feldspars. *Z. Kristallogr.* **85**, 425–442.
- C. S. THOMPSON and M. E. WADSWORTH (1957), Determination of the composition of plagioclase feldspars by means of infrared spectroscopy. *Amer. Min.* **42**, 334–341.
- W. E. TRÖGER (1956), Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. I. Bestimmungstabellen. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- O. F. TUTTLE and N. L. BOWEN (1950), High-temperature albite and contiguous feldspars. *J. Geol.* **58**, 572–583.
- A. N. WINCHELL (1925), Studies in the feldspar group. *J. Geol.* **33**, 714–727.

The crystallographic and petrologic significance of peristerite unmixing in the acid plagioclases

By WILLIAM L. BROWN

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich

With 2 figures

(Received December 15, 1958)

Auszug

Albite und Oligoklase verschiedener Herkunft wurden auf Peristerit-Entmischung hin untersucht. Beziehungen zwischen Entmischung, Schiller, sichtbaren (081)-Lamellen und stofflichen Veränderungen werden diskutiert. Nach einer Koexistenz von Plagioklasen „sichtbarer Größe“ mit Zusammensetzungen, welche den Peristerit-Entmischungsprodukten entsprechen, wurde gesucht, aber nicht gefunden. Als Grund dafür wird angenommen, daß in Gesteinen die An-reiche Entmischungsphase bei tiefer Temperatur nicht stabil ist. Eine Abfolge der Ereignisse, welche beim Abkühlen natürlicher saurer Plagioklase eintreten, wird diskutiert.

Abstract

Unmixing of the peristerite type has been investigated in albites and oligoclases of various origins. The relationship between unmixing, schiller, visible (081) lamellae and replacement has been discussed. The coexistence in the same rock of the two exsolved phases in separate crystals has not been observed and it is considered unlikely that it can occur. It is concluded that, at low temperatures, the anorthite-rich exsolved phase is not stable in rocks. A scheme giving the sequence of events on cooling down a plagioclase in this compositional range has been discussed.

I. Introduction

It was shown by LAVES (1954) that plagioclases of low-temperature origin in the albite-oligoclase compositional range are unmixed into two phases detectable only by x-ray methods. The range of composition in which unmixing was found by LAVES is about 5–17% anorthite. The two exsolved phases have constant lattice angles, corresponding to those of almost pure albite and to those of a plagioclase with approximately 30% anorthite. The ratio of the two phases, as determined by comparison of the two sets of reflections, varies with the composition of the crystal. It is approximately 1:1 in the range 16–17%

anorthite. This would lead one to expect that unmixing should extend up to about 30% anorthite; LAVES found that this was not so. These results have been confirmed by GAY and SMITH (1955), who give the values $An_{3\pm 2}$ and $An_{23\pm 2}$ for the compositions of the two phases in unmixed crystals. They also suggest that "the two-phase region lies below the high-low inversion and that homogeneous crystals may exist in the low-temperature state" (page 64).

In the case of the perthites, the two exsolved phases are visible microscopically if not to the naked eye, and albite and microcline are often found in separate crystals in the same rock. In unmixing of the peristerite type it might be expected that the two exsolved phases would be detectable by methods other than x-ray. The schiller found in certain peristerites could, as suggested by LAVES, be a consequence of unmixing. It is conceivable that unmixing could proceed far enough, under very favourable conditions, to form visible "peristerite-perthites". Indeed, the supposed coexistence of relatively pure albite and oligoclase in separate crystals in equilibrium in a rock from the Blue Mountains (FRIEDLAENDER, 1952) was considered by LAVES to be explicable by an extension of this reasoning¹.

II. The Blue Mountains litchfieldite

The litchfieldite (albite-nepheline-microcline rock) occurs as a small mass in the Haliburton-Bancroft nepheline-syenite area in Ontario. KEITH (1939) believes it to be of magmatic origin, whereas FRIEDLAENDER concludes that it was formed at low temperature (300 °C) by some metasomatic-metamorphic process. FRIEDLAENDER examined the plagioclases in the rock with a U-stage. He claims to have found (*ibid.*, Fig. 3, p. 220) two groups of plagioclases, with no intermediate members, occurring together in separate crystals, about 80% of the plagioclase lying between An_0 and An_{10} and 20% between An_{20} and An_{35} ².

The material examined by FRIEDLAENDER was available to the writer. More than 20 plagioclases from various thin sections of the litchfieldite were measured on a U-stage and none was found with optics indicating more than 4% anorthite, the value most frequently found being 0–3%. The values for $2V_x$ agree with this conclusion, since all crystals in which both optic axes could be measured gave values for $2V_x$ between 99° and 101°. KEITH gives 100° as the average

¹ Compare TUTTLE (1952) for a discussion of the alkali feldspars.

² The sum of these two groups of plagioclases would be one with about 10% anorthite. Such a plagioclase, if once homogeneous, could unmix into two phases. It is conceivable that, at sufficiently low temperatures and if enough time were available, two groups of plagioclases corresponding approximately to those claimed by FRIEDLAENDER could crystallize out in separate crystals in its place.

of five readings. In order to verify this result, numerous portions of the rock were powdered and immersed in an oil of refractive index 1.540. The grains were spread on a slide in the oil and observed with the tube of the microscope slightly raised. Though over 5,000 grains were examined in this way, no crystals with the exception of some easily recognisable muscovite having $2V$ about 30° were found with any refractive index greater than that of the oil. Thus, no plagioclase with more than about 5% anorthite (CHAYES, 1952) can be present in the rock. This is in agreement with the findings of KEITH whose analysis of the rock shows that insufficient Ca is present to form the oligoclase claimed by FRIEDLAENDER.

Because of its chemical composition and probable low-temperature formation, the litchfieldite was a favourable case in which to look for the existence of the two phases in separate crystals. It is probable that other rocks would be less favourable. We must now consider effects restricted to the crystals themselves.

III. Schiller and the visible $(0\bar{8}1)$ lamellae

Schiller in the plagioclases was investigated by BOGGILD (1924). He showed that it was produced by the reflection and interference of light from certain planes in the crystal. He found that it is restricted to two ranges of composition in the plagioclases—the peristerites with about 7–15% anorthite and the labradorites with about 51–62% anorthite. He measured the orientations of these planes³ relative to those of the cleavages and found that they form two main groups. 1. In the first main group the schiller planes lie almost parallel to (010). In the case of the peristerites the plane lies 13.5° – 14.5° from (010) and almost in the a -axis zone; it corresponds nearly to $(0\bar{8}1)$. In the labradorites these schiller planes may have either of two orientations and these feldspars can accordingly be divided into two sub-groups. In the one the schiller plane corresponds to $(0\bar{4}1)$. In the second it lies in the $[102]$ zone 10° – 25° from (010) in the direction of $(\bar{2}01)$. 2. In the second main group the schiller plane is nearly perpendicular to the a -axis, i.e. to both cleavages. It lies near $(\bar{3}01)$ and is found only in labradorites. Some of the labradorites have schiller planes parallel to two of the three possible orientations; the peristerites have only one plane parallel to $(0\bar{8}1)$.

³ It should be emphasised at this point that they only approximate to rational planes. For example the spread of poles is about 1° – $20'$ for $(0\bar{8}1)$ reflection planes, but is more for the others.

BOGGILD was unable to observe any structure corresponding to these reflection planes under the microscope. The first recorded occurrence of visible lamellae in the plagioclases was made by JÄGER and HUTTENLOCHER (1955) in a bytownite from basic rocks of the Ivrea zone of the Alps. They found a very fine lamellar structure of almost constant separation corresponding to $(0\bar{6}1)$. The lamellae change their orientation with twinning in the crystal, and must be either the same age as or younger than the twinning. The composition of the crystal is An_{76} and thus lies outside the ranges given by BOGGILD in which schiller was found by him. They do not state if schiller was observed or not.

BAIER and PENSE (1957) have taken electron-microscope photographs of replicas of orientated ground faces of a labradorite. They do not give the composition of the labradorite, nor do they state if it exhibits schiller. They found evenly spaced linear traces of separation about 0.3μ on photographs of surfaces perpendicular to the schiller planes. They discuss the possibility that these planes represent the intergrowth surfaces of submicroscopic polysynthetic twinning after the albite law (a view which would be easy to check by taking x-ray photographs). They believe that the constant spacing would account for the almost constant colour of the schiller shown by plagioclases.

BOGGILD was unable to explain the reflection planes that he found. He ruled out the possibility that they are due to inclusions of air or other material, and considered that the most likely explanation is some form of intergrowth of two plagioclases. In the case of the peristerites, LAVES suggested that the schiller is a consequence of unmixing, but that the absence of schiller does not indicate that unmixing has not occurred. JÄGER and HUTTENLOCHER developed a similar hypothesis for the bytownite. If the crystal is indeed unmixed, the type of unmixing must be different from that found in the peristerites, for the bytownite does not have two sets of type-(a) reflections (classification of LAVES and GOLDSMITH, 1951).

Microscopic examination of albites from the above litchfieldite showed that many of the crystals have a planar lamellar structure clearly seen in sections of crystals perpendicular to the crystallographic a -axis. The structure is sometimes broad enough to allow a difference in refractive index between the lamellae and the rest of the crystal to be observed. In contrast to the findings of JÄGER and HUTTENLOCHER and of BAIER and PENSE, the lamellae are of sporadic occurrence and separation. They make an angle of about 14° with

(010) and correspond to the plane (0 $\bar{8}$ 1). The lamellae alternate in position in successive twin bands. Such lamellae were also seen in albites of composition An_{69} from a quartz-microcline-albite gneiss in the epidote-amphibolite facies from the Turoka Series, Kenya. None of these crystals has schiller.

Three albites from pegmatites with beautiful blue schiller were examined for comparison. Two of these (S 279 and S 280) were from Amelia County, Virginia and one (S 281) from Hybla, Ontario. In

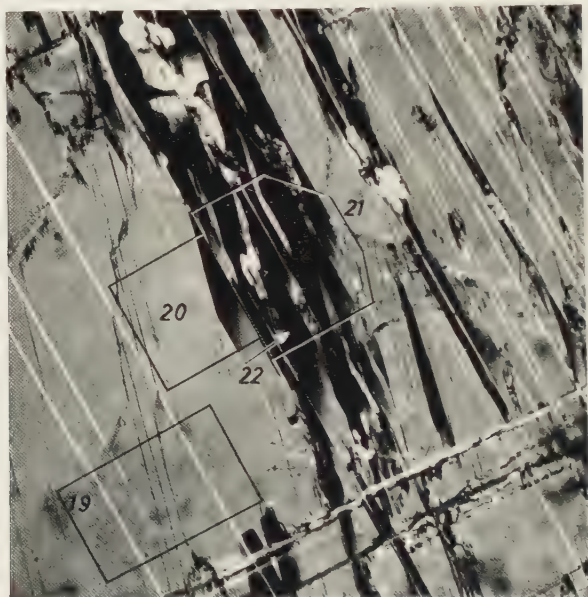


Fig. 1. Photograph of albite (low), Amelia County, Virginia, number S 279. Section cut perpendicular to the a -axis. Crossed nicols. Size of field 1×1 mm. Narrow twin bands after the albite law appear as white lines running from upper left to lower right. The (001) cleavage is seen nearly at right angles to them. The (0 $\bar{8}$ 1) lamellae are clearly seen in the left half of the photograph as dark vertical lines. In the centre the replacement is seen in the extinction position

addition to the invisible structure which causes the schiller, visible (0 $\bar{8}$ 1) lamellae of sporadic occurrence and separation occur in all three. In both of the albite specimens from Amelia County, Virginia (S 279 and S 280) the lamellae (compare Fig. 1, left hand side) are associated with a plagioclase of lower anorthite content (Fig. 1, centre), which has the appearance of a "replacement". This replacement is bounded by the crystallographic planes (010) and (0 $\bar{8}$ 1), and occasionally by

($1\bar{1}0$) and (001). The whole space between the two composition planes of an albite twin is generally occupied by the replacement. A third crystal from Amelia County, an oligoclase (S 28), has ($0\bar{8}1$) lamellae, but is considerably altered in places to secondary minerals; the alteration excludes the possibility of observing schiller.

The difference in composition between the replacement and the rest of crystal S 279 as determined on a U-stage is only of the order of $2-3\%$ (see Table 1)⁴, but can clearly be detected in thick sections by differences in birefringence and extinction. A distinct Becke line is also seen. The replacement has the lower anorthite content. The ($0\bar{8}1$) lamellae also have a lower refractive index than the rest of the crystal in the cases of S 279, S 280, S 281, the crystals from the gneiss from Kenya and some of the crystals from the Blue Mountain litchfieldite. It was impossible to reach a decision for all of the albites from the Blue Mountains.

There are thus three structures which are parallel, or nearly so, to the plane ($0\bar{8}1$):

1. a set of reflecting planes or sheets which give rise to the blue schiller,
2. sporadically occurring and unevenly spaced visible lamellae of thickness about $1-3\ \mu$ (Fig. 1, left hand side) and
3. a replacement along ($0\bar{8}1$) and other planes by a plagioclase of lower anorthite content (see discussion below).

IV. Results of the x-ray examination

Table 1 lists the localities and lattice angles of the specimens examined. The single-crystal Buerger precession method was used. Unmixing is best seen in photographs with $[101]$ as precession axis. In precession- c photographs unmixing is difficult to measure if the crystal is twinned, since the 400 reflection of the exsolved phase is partially overlapped by the $\bar{4}00$ reflection. Unmixing cannot be seen in precession- a photographs, because all lattice planes in the a -axis zone coincide for the two phases. The numbers in the right hand column of Table 1 give the ratio of the albite-rich to the anorthite-rich phases in the unmixed specimens, as estimated visually from the $\bar{4}24$ and $\bar{4}\bar{2}4$ reflections on precession- $[101]$ photographs. The anorthite content has been obtained from U-stage measurements using the curves of VAN DER KAADEN published by TRÖGER (1956), and from refractive

⁴ The composition can only be stated for nos. 19 and 23. Nos. 20–22 contain both the host and the replacement, as shown in Fig. 1.

Table 1

No.	Sample	An %	α^*	γ^*		
				Ab-rich phase	Homo-geneous material	An-rich phase
1	BM 2	2	86° 23'	90° 24'	89° 10'
2	BM 2'	2	86° 24'	90° 28'
3	BM 13	3	86° 18'	90° 24'	—
4	BM 13a	3	86° 22'	90° 21'	89° 10'
5	BM 13b	3	86° 23'	90° 21'
6	BM 1	3	86° 17'	90° 22'	—
7	BM 1'	3	—	90° 23'
8	BM 5	0	86° 26'	90° 26'
9	BM 7	2	86° 21'	90° 25'
10	BM 6	3	86° 24'	90° 20'	—
11	K 102, 2a	6	86° 18'	90° 25'	89° 09'
12	K 102, 2b	6	86° 19'	90° 26'	89° 06'
13	K 102, 1	6	86° 22'	90° 23'	89° 08'
14	K 102, 7	7	86° 24'	90° 22'	89° 12'
15	K 102, 6	7	86° 24'	90° 20'	89° 08'
16	K 102, 4	9	86° 20'	90° 27'	89° 06'
17	S 281	5	86° 21'	90° 22'	—
18	S 280	10	86° 20'	90° 23'	89° 09'
19	S 279/1	7	86° 22'	90° 22'	89° 09'
20	S 279/2	—	86° 23'	90° 20'	89° 09'
21	S 279/3	—	86° 21'	90° 22'	89° 11'
22	S 279/3'	—	86° 24'	90° 25'	89° 08'
23	S 279/4	5	86° 22'	90° 17'
24	S 28	13	86° 23'	90° 20'	89° 12'
25	S 500	0.35	86° 24'	90° 24'
26	35789	0	86° 19'	90° 26'
27	Es 15	0	86° 23'	90° 22'
28	Ris 2	0.4	86° 18'	90° 25'
29	Gün 1	11	86° 13'	89° 54'
30	Ver 18	13	86° 16'	89° 39'
31	Ver 17	14	86° 14'	89° 32'
32	SS 87	16	86° 11'	89° 34'
33	S 378	18.1	86° 11'	89° 33'

The limit of error in the angular measurements is $\pm 5'$, except for the angle β where the error is $\pm 10'$; γ^* could not be measured for nos. 3, 6 and 10 since

(010)/($\bar{1}01$)			β	Ratio of un- mixed phases	Localities
Ab-rich phase	Homo- geneous material	Ab-rich phase			
85° 58'	87° 04'	116° 32'	50 : 1	Blue Mountains, Ontario
.....	85° 58'	116° 21'	—	Blue Mountains, Ontario
86° 01'	87° 07'	116° 35'	18 : 1	Blue Mountains, Ontario
86° 00'	87° 10'	116° 37'	24 : 1	Blue Mountains, Ontario
.....	85° 56'	—	—	Blue Mountains, Ontario
86° 00'	87° 10'	116° 35'	10 : 1	Blue Mountains, Ontario
.....	86° 02'	—	—	Blue Mountains, Ontario
.....	85° 56'	116° 30'	—	Blue Mountains, Ontario
.....	86° 02'	116° 34'	—	Blue Mountains, Ontario
85° 59'	87° 10'	116° 30'	15 : 1	Blue Mountains, Ontario
86° 00'	87° 06'	116° 22'	3.5 : 1	Turoka Ser., Kenya
85° 59'	87° 08'	116° 42'	3 : 1	Turoka Ser., Kenya
86° 01'	87° 11'	116° 20'	3.5 : 1	Turoka Ser., Kenya
85° 56'	87° 02'	116° 35'	2 : 1	Turoka Ser., Kenya
85° 57'	87° 04'	116° 37'	3 : 1	Turoka Ser., Kenya
85° 57'	87° 04'	116° 23'	3 : 1	Turoka Ser., Kenya
86° 03'	—	116° 20'	3 : 1	Hybla, Ontario
85° 59'	87° 08'	116° 30'	2 : 1	Amelia Co., Va.
86° 00'	87° 06'	116° 30'	4 : 1	Amelia Co., Va.
85° 59'	87° 06'	116° 36'	5 : 1	Amelia Co., Va.
86° 01'	87° 06'	116° 26'	30 : 1	Amelia Co., Va.
85° 58'	—	116° 34'	50 : 1	Amelia Co., Va.
.....	86° 02'	116° 29'	—	Amelia Co., Va.
—	—	—	1.5 : 1	Amelia Co., Va.
.....	85° 58'	116° 39'	—	Valsertal, GR, Switzerland
.....	86° 01'	—	—	Norway
.....	85° 58'	116° 31'	—	Vivero, Spain
.....	86° 01'	116° 25'	—	Rischuna, GR, Switzerland
.....	86° 21'	116° 38'	—	Valle Maggia, Switzerland
.....	86° 29'	116° 32'	—	Valle Verzasca, Switzerland
.....	86° 41'	116° 25'	—	Valle Verzasca, Switzerland
.....	86° 38'	116° 27'	—	Verampio, Italy
.....	86° 34'	116° 17'	—	Sultan Hamud, Kenya

the crystals are twinned. The symbol — indicates that the angles were not measurable.

index measurements using the curves of CHAYES (1952). The compositions are possibly accurate to ± 2 units.

Eighteen of the specimens proved to be unmixed. Average values of the reciprocal lattice angles with their root mean square errors have been calculated for the unmixed specimens. These values should be compared with those of nine homogeneous albites with 3% anorthite and less. The latter include not only homogeneous specimens from the Blue Mountains but also four very pure albites for comparison (nos. 25–28).

	α^*	γ^*	(010)/($\bar{1}01$)
albite-rich phase	$86^\circ 21.4' \pm 2.2'$	$90^\circ 22.7' \pm 2.1'$	$85^\circ 59.3' \pm 1.7'$
anorthite-rich phase	$86^\circ 21.4' \pm 2.2'$	$89^\circ 9.1' \pm 1.8'$	$87^\circ 6.8' \pm 2.6'$
homogeneous albites	$86^\circ 22.3' \pm 2.5'$	$90^\circ 24.4' \pm 2.1'$	$85^\circ 59.1' \pm 2.3'$

There are very small differences between the lattice angles of the albite-rich phase in the unmixed crystals and those of the virtually pure homogeneous albites, but they lie inside the errors quoted. The two phases have thus virtually the same composition. The values for γ^* given here are slightly smaller than those in the literature (LAVES and CHAISSON, 1950–90° 30'; SMITH, 1956–90° 29'), though SCHNEIDER (1957) gives the much lower value of 90° 14'. This latter value is certainly too low and it is probable that the crystal he used was slightly disordered.

The anorthite-rich phase also has constant lattice angles. The values for γ^* and (010)/($\bar{1}01$) do not exactly fit the curve for the normal low-temperature plagioclases (BROWN, 1960, Fig. 2). When used as indicators of anorthite content, the two angles give slightly different values (BROWN, 1960, Figs. 3 and 4), inasmuch as γ^* gives about An_{23} and the angle (010)/($\bar{1}01$) about An_{30} . The reciprocal lattice plane defined by all the points $0kl$ is common to the two phases, which thus have the same value for α^* . There is, however, a gradual decrease in this angle on going from albite to anorthite, the value for an oligoclase in this compositional range being about $86^\circ 10'$, in comparison with the average value of $86^\circ 21'$ for both phases in the unmixed crystals. This means that the lattice of the anorthite-rich phase has been influenced by the presence of the host phase, which explains the fact that the former no longer has the expected values for the lattice angles γ^* and (010)/($\bar{1}01$). The composition of the exsolved phase probably lies between the above values and will be taken as An_{26-27} .

Crystals of albite from the Blue Mountains litchfieldite were examined (nos. 1–10). They are about 1–2 mm across; the (0 $\bar{8}$ 1) lamellae are visible only in certain portions of the crystals. The specimens numbered 1 and 2 in Table 1 come from the same crystal, but only no. 1 has the lamellae. It is unmixed, whereas no. 2 is not. Nos. 3, 4 and 5 also come from a single crystal. Nos. 3 and 4 have lamellae and are unmixed, whereas no. 5 has no lamellae and is homogeneous. There is no detectable difference in the optics of the portions with and without lamellae. In nos. 6, 7, 9 and 10 it is not possible to see whether the lamellae are present or not. The orientations of the thin sections of the crystals from which the specimens were taken, are such that (010) is approximately parallel to the cut. In all three crystals in which it was possible to see whether the lamellae were present or not, unmixing was only found when they were in fact present and was absent when the lamellae were absent.

Crystals from a gneiss from Kenya were examined (nos. 11–16); they are about 1 mm across. Only one of the crystals examined showed (0 $\bar{8}$ 1) lamellae; only part of the crystal has them (no. 11), but both parts are unmixed and in almost the same ratio. The lattice angles for the two phases are identical in both parts (compare nos. 11 and 12).

Specimens were taken from the large pegmatite crystals, S 280 and S 281. Both (nos. 17 and 18) proved to be unmixed and in the ratios given in Table 1. No. 24 from the Amelia oligoclase (S 28) also proved to be unmixed. The crystal in which the replacement was most evident, S 279, was selected for more detailed study. Specimens were examined from the areas delimited in the photograph, Fig. 1. No. 19 has only a few (0 $\bar{8}$ 1) lamellae, and is unmixed in the ratio 4:1. No. 20 consists of the host plus the replacement; here the ratio of the two exsolved phases is slightly larger. No. 21 consists almost entirely of the replacement, the ratio of the two exsolved phases being about 30:1. A very small portion of no. 21 containing very little of the host phase was x-rayed (no. 22). It was still not homogeneous, the ratio of the two exsolved phases being approximately 50:1. A further portion of the replacement (no. 23, not shown in the photograph of Fig. 1) with no trace optically of the host plagioclase was also examined. It proved to be homogeneous and to have a value for γ^* suggesting an anorthite content of about 3–4%. The ratios of the two exsolved phases are roughly proportional to the relative amounts of the host and the replacement in the fragments examined.

The anorthite-rich exsolved phase normally gives relatively sharp reflections on precession-*c* and [110] photographs, but in some cases they are highly diffuse and elongate parallel to b^* . This is especially so with no. 17, where the lattice angles of this phase are not measurable. This is interpreted as meaning that unmixing is not yet complete, i.e. the anorthite-rich phase has a range of compositions evidenced by the spread of the spots, whereas the albite-rich phase is of constant composition since it has sharp spots. Certain oligoclases behave differently. They have single sharp reflections which give lattice angles corresponding to the expected values for their composition (nos. 29 to 33; compare Figs. 3 and 4 in BROWN, 1960). In addition, however, these sharp reflections have faint to strong but *diffuse* tails extending out parallel to b^* in both directions, indicating the beginning of unmixing. No. 29 with only 11% anorthite was the oligoclase richest in albite which showed only traces of unmixing. All oligoclases examined with more than 19% anorthite proved to be homogeneous with no tails to the reflections (compare BROWN, 1960).

Where unmixing is considered to be complete, the reflections of the anorthite-rich exsolved phase are always slightly more diffuse than those of the albite-rich phase. This probably indicates that the albite-rich phase—here considered to be the host phase in crystals in the albite compositional range—does have some slight influence on the lattice angles of the exsolved anorthite-rich phase. It is possible that the albite-rich host forms one more or less continuous crystal, whereas the *exsolved* phase, which probably forms by a process akin to nucleation, occurs as innumerable discrete units in parallel orientation arranged in planes or sheets parallel to (0 $\bar{8}$ 1). In such a case the exsolved phase could be considered to be *encaged* by the host phase. Boundary conditions would play a large role, giving rise to slightly diffuse reflections for the exsolved phase. As the proportion of the two phases approaches 1:1, the probability that the one can encage the other decreases, till it is possible that the anorthite-rich phase can no longer be considered as the exsolved phase.

The proportion of the albite-rich to the anorthite-rich phase, as judged by the relative intensities of the reflections, varies with the anorthite content from 1.5:1 for An_{13} to 50:1 or more for An_{2-3} . Unmixing in the ratio of 30:1 or more can easily be detected on precession photographs of normal or slightly more than normal exposure. Where crystals are here stated to be homogeneous, this must be understood to mean that, if an exsolved phase is present, it is

present to the extent of less than 1 in 200—300. Fig. 2 shows a plot of the ratio of the two phases against the anorthite content of the crystal. The curve is consistent with the assumption that the albite-rich phase is An_{0-1} and the anorthite-rich phase An_{25-28} ⁵.

V. Discussion

In discussing the stability and occurrence of minerals, it must always be kept in mind that minerals occur in nature in a poly-component system. Whereas a given mineral may be stable in isolation

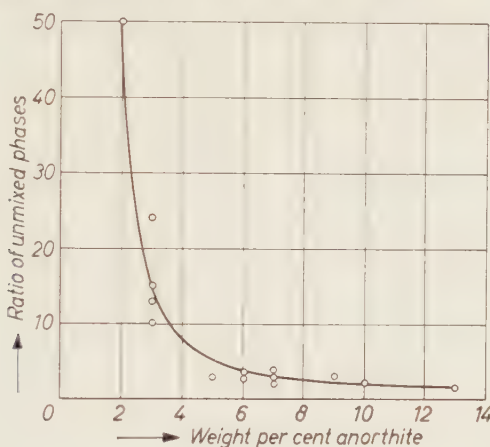


Fig. 2. Plot of the amount of the albite-rich to the anorthite-rich phase in unmixed crystals against the anorthite content of the crystals

over a large range of temperature and pressure conditions, it may react with other components present in the rock to form new minerals. Certain parts of the phase diagram of the mineral are thus *excluded* from our study.

To date no plagioclase with more than 18% anorthite—compare no. 33, Table 1—has been found to be unmixed. Many plagioclases just below this composition have diffuse tails to strong reflections. This is interpreted as meaning that the unmixing temperature in the compositional range above approximately An_{17-18} is below that at which such oligoclases are stable in rocks. Before the crystals can unmix, they

⁵ These values should be compared with those given by GAY and SMITH (1955)— $An_{3 \pm 2}$ and $An_{23 \pm 2}$, and with the crude estimates by LAVES (1954) — An_0 and An_{30} .

are converted, by reaction with other components in the rock, to albite and such calcium-bearing minerals as epidote, calcite etc. This would occur under conditions obtaining in the epidote-amphibolite facies. It would only be possible for microscopically visible "peristerite-perthites" to form, if the rock were completely free from water and other metal ions with which reaction could occur.

The evidence given above allows us to summarize the probable sequence of events on the formation and cooling of an acid plagioclase of composition say about An_{10-15} under equilibrium conditions *in a rock*⁶:

1. *Formation of a homogeneous but disordered crystal.*

2. *Ordering of the crystal.* It is assumed that ordering occurs before unmixing for the following reasons: a) the lattice constants of the oligoclases in the range An_{10-18} which show only the beginnings of unmixing fit onto the curves for ordered plagioclases (BROWN, 1960, Figs. 1—5), b) the lattice angles of the albite-rich phase in the unmixed crystals correspond to those of ordered albite, c) the position of the reflection lamellae, approximately $(0\bar{8}1)$, is the same in all crystals. If unmixing began before ordering was complete, one would expect variation in the position of the schiller planes with the composition and state of order of the crystal, as is the case with the rhombic section.

3. *Beginning of unmixing.* This is a process which requires not only diffusion of the Ca and Na ions, but also a rearrangement of and diffusion in the Si/Al framework. This should be compared with the alkali feldspars, where only diffusion of Na and K ions is necessary. That unmixing occurs in plagioclases as poor in anorthite as An_{2-3} indicates that albite can accommodate virtually no anorthite in solid solution at low temperatures.

4. *Segregation of the exsolved phases into sub-microscopic units.* This segregation apparently occurs parallel to $(0\bar{8}1)$ giving rise to the blue schiller often found in peristerites. This schiller is diagnostic of unmixing, but the absence of it is no proof that unmixing has not occurred.

5. *Tendency to further segregation of the exsolved phases into units of "microscopic" size.* Such crystals, if they were formed, would be the analogues of the perthites. However, if the anorthite-rich exsolved phase is now no longer stable in the rock, such segregation cannot proceed far. As soon as it begins, i.e. as soon as the units of the anorthite-rich phase become too large to be encaged by the albite-rich host, they

⁶ Compare the treatment of the alkali feldspars in TUTTLE (1952).

will react with other components in the rock. The anorthite-rich exsolved phase thus tends to be replaced by the plagioclase stable in the rock at this stage, which will have a bulk composition lower in anorthite than that of the main crystal.

This mechanism would account for the features of the peristerites found in rocks and veins. It would enable the composition of the crystal to change towards successive equilibrium compositions in response to changing conditions. Crystals in the compositional range An_{1-17} normally proceed as far as step 4. above, whereas those in the range An_{17-27} would proceed only as far as step 2. or step 3., depending on their composition. All can, of course, remain in the stage represented by step 1.

Acknowledgements

The writer is indebted to Professor F. LAVES who suggested the problem and was a constant source of advice and encouragement during its execution. He wishes to acknowledge generous help received from the Carnegie Trust for the Universities of Scotland and from the Swiss Federal Institute of Technology, Zürich where the work was done. Thanks are also due to Professors F. LAVES and R. L. PARKER for critically reading the manuscript.

References

- E. BAIER and J. PENSE (1957), Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Labradoren. *Naturwiss.* **44**, 110–111.
- O. B. BÖGGILD (1924), On the labradorization of the feldspars. *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd.* **6**, no. 3, 1–79.
- W. L. BROWN (1960), Lattice changes in heat-treated plagioclases—the existence of monalbite at room temperature. *Z. Kristallogr.* **113**, 297–329.
- F. CHAYES (1952), Relations between composition and indices of refraction in natural plagioclase. *Am. J. Sci.*, Bowen vol., 85–105.
- C. FRIEDLAENDER (1952), Alkaligesteine von Blue Mountains, Ontario. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **32**, 213–242.
- P. GAY and J. V. SMITH (1955), Phase relations in the plagioclase feldspars: composition range An_0 to An_{70} . *Acta Crystallogr.* **8**, 64–65.
- E. JÄGER und H. HUTTENLOCHER (1955), Beobachtungen an basischen Plagioklassen der Ivrea-Zone. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **35**, 199–207.
- M. L. KEITH (1939), Petrology of the alkaline intrusive at Blue Mountain, Ontario. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **50**, 1795–1826.
- F. LAVES (1954), The coexistence of two plagioclases in the oligoclase compositional range. *J. Geol.* **62**, 409–411.
- and U. CHAISSON (1950), An x-ray investigation of the “high”-“low” albite relations. *J. Geol.* **58**, 584–592.

- F. LAVES and J. R. GOLDSMITH (1951), Short-range order in anorthite. A. C. A. Meeting, Chicago, October 1951. (Abstract, page 10). Reprinted in *Acta Crystallogr.* **7**, 131 (1954).
- T. R. SCHNEIDER (1957), Röntgenographische und optische Untersuchung der Umwandlung Albit-Analbit-Monalbit. *Z. Kristallogr.* **109**, 245—271.
- J. V. SMITH (1956), The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. I. The soda-rich plagioclases. *Min. Mag.* **31**, 47—68.
- W. E. TRÖGER (1956), Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. I. Bestimmungstabellen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- O. F. TUTTLE (1952), Origin of the contrasting mineralogy of extrusive and plutonic silic rocks. *J. Geol.* **60**, 107—124.

Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze

VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinit, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$

Von ROBERT EULER^{1,2} und ERWIN HELLNER³
Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. August 1958)

Abstract

The unit cell and space group of meneghinite have been newly determined: $a = 11.363 \text{ \AA}$, $b = 24.057 \text{ \AA}$, $c = 24 \times 4.128_2 \text{ \AA}$; $C_{2v}^7 - Pn2_1m$. The structure of the subcell $a, b, c = 4.128_2 \text{ \AA}$ and space group $D_{2h}^{16} - Pbnm$ contains considerable domains possessing a deformed galena-NaCl structure. The coordination number of the metal atoms at the boundary of the galena domains increases from 6 to 7,

because the formula factor is smaller than 1, $f_1^0 = \frac{\sum_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^0}{n_s} = 0.833$; this means that some of the octahedral holes in the framework of the S-atoms are vacant. The chemical composition as derived from the structure determination is in accordance with the formula, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$, proposed by BERRY and MODDLE (1941).

The superposition method of Patterson syntheses was used to determine this structure.

Auszug

Die Elementarzelle und die Raumgruppe von Meneghinit wurden neu bestimmt: $a = 11,363 \text{ \AA}$, $b = 24,057 \text{ \AA}$, $c = 24 \times 4,128_2 \text{ \AA}$; $C_{2v}^7 - Pn2_1m$. Die Struktur der Pseudozelle mit $a, b, c = 4,128_2 \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $D_{2h}^{16} - Pbnm$ enthält große Bereiche, welche aus einem deformierten Bleiglanzgitter bestehen. An den Rändern dieser PbS-Bereiche steigt die Koordinationszahl der

Metallatome von 6 auf 7, da der Faktor $f_1^0 = \frac{\sum_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^0}{n_s} = 0,833$ ist. Dies bedeutet, daß gewisse oktaedrische Lücken im Schwefelgitter unbesetzt sind.

Durch die Strukturbestimmung, welche mit Hilfe der Superpositionsmethode von Patterson-Synthesen durchgeführt wurde, konnte die von BERRY und MODDLE (1941) vorgeschlagene Formel $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ bestätigt werden.

¹ Dissertation Marburg/Lahn (D 4), 1958.

² Jetzige Adresse: Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Münster/Westf.

³ Jetzige Adresse: Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel.

1. Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze wurde die Struktur des Meneghinitis aufgeklärt. PALACHE, RICHMOND und WINCHELL (1938) gaben für Meneghinit die Zelldimensionen $a = 11,29$, $b = 23,78$, $c = 4,12$ kX und orthorhombische Symmetrie an. BERRY und MODDLE (1941) fanden $a = 11,36 \pm 0,02$, $b = 24,04 \pm 0,04$, $c = 8,26 \pm 0,03$ kX. Sie begründen die Verdopplung der c -Translation mit dem Auftreten einer sehr schwachen Zwischenschichtlinie. „too weak to be resolved on a Weissenberg photograph“.

Für die chemische Zusammensetzung des Meneghinitis wurden drei verschiedene Formeln vorgeschlagen. Die erste Formel wurde von BECHI (HINTZE, 1904) aufgestellt und lautet $4 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. PALACHE, RICHMOND und WINCHELL (1938) diskutierten eine ältere Analyse von VOM RATH (1867) und errechneten daraus $\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$. Unter Einbeziehung aller vorliegenden Analysen kamen BERRY und MODDLE (1941) zu der Formel $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 26 \text{ PbS} \cdot 7 \text{ Sb}_2\text{S}_3$ für die von ihnen vorgeschlagene Elementarzelle mit $c = 2 \times 4,13$ kX.

2. Experimenteller Teil und Rechenmethoden

Für die Untersuchungen stand folgendes Material zur Verfügung¹:

1. Drei Stufen mit vielen langnadeligen Kristallen vom Originalfundpunkt Bottino bei Serravezza in Toskana.
2. Eine Stufe mit nur derbem Material vom Ochsenkopf bei Schwarzenberg in Sachsen.

Die langnadeligen Kristalle konnten optisch auf einem Zweikreisgoniometer justiert werden. Von ihnen wurden Laue-, Dreh- und Schwenkaufnahmen in zylindrischen Kameras ($\approx 57,3$ mm) hergestellt. Die zur Verfügung stehenden Weissenberg-Kameras hatten den gleichen Durchmesser. Dreh-, Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit kristallreflektierter monochromatischer $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung hergestellt. Auf die Vorteile der eingesetzten Buerger-Precession-Kamera wird später eingegangen. Pulveraufnahmen wurden mit Guinier-Kameras ($\approx 114,6$ mm) hergestellt. Dafür standen Quarzmonochromatoren zur Verfügung, die eine Einstellung auf reine monochromatische $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung erlauben.

¹ Eine dieser Stufen gehört zur Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg, die drei anderen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. HARTWIG, Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Die Intensitäten wurden Weissenberg-Aufnahmen entnommen, ihre Messung erfolgte mit einem registrierenden Mikrophotometer (HELLNER und LEINWEBER, 1956b), wobei ein zusammen mit der Aufnahme entwickelter Intensitätsstufenkeil als Eichskala diente. Nähere Einzelheiten dieser Intensitätsmessung sind von LEINWEBER (1956) mitgeteilt worden. Die so erhaltenen integralen Intensitäten wurden mit dem Polarisationsfaktor für vorpolarisierte Strahlung nach HELLNER (1954), der für die erste Schicht nach AZÁROFF (1955) abgeändert wurde, und dem Lorentz-Faktor korrigiert. Außerdem wurde eine Absorptionskorrektur vorgenommen. Der für die Intensitätsmessungen benutzte langprismatische Kristall war angenähert ein Zylinder mit dem Radius 0.1 mm. Der lineare Absorptionskoeffizient ergibt sich nach den Internationalen Tabellen, Bd. 2 (1935) zu $\mu = 1400 \text{ cm}^{-1}$. Also ist $\mu \cdot r = 14.0$. Der relative Absorptionsfaktor $A(\theta)$ für zylinderförmige Kristalle wurde BRADLEY (1935) entnommen. Berechnungen der Strukturfaktoren wurden teilweise auf der Analog-Rechenmaschine von HELLNER (1957) durchgeführt. Die Patterson- und Fourier-Synthesen, die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (least squares) und die Atomabstände wurden auf dem IBM-Magnettrommelrechner Type 650 der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Institut für Praktische Mathematik der Technischen Hochschule Darmstadt gerechnet⁵. Folgende Rechenprogramme für die IBM-650-Maschine standen zur Verfügung: „Incor I“ von ZALKIN und JONES (1956), das die Korrekturen der beobachteten Intensitäten durchführt und dessen Ausgabekarten als Eingabekarten für das „Least squares II“-Programm von SENKO und TEMPLETON (1956) verwendet werden. „Least squares II“ führt die Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS) durch. Im „Least squares II“ ist die Berechnung der Strukturfaktoren enthalten. Außerdem wurde ein Programm zur Berechnung der Atomabstände (SENKO und TEMPLETON, 1956) und ein Programm für 2-dimensionale Fourier-Synthesen im Anschluß an „Least squares II“ verwendet (BORN, HELLNER und RÖSCH, 1958).

3. Zelldimensionen und Raumgruppen

Eigene Schwenk- und Drehaufnahmen um die *c*-Achse (Nadelrichtung) zeigen, daß die von BERRY und MODDLE (1941) gefundene schwache Zwischenschichtlinie aus zwei dicht nebeneinanderliegenden

⁵ Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. WALTHER, möchten wir dafür danken, daß er uns in großzügiger Weise die IBM 650 für diese umfangreichen Rechnungen zur Verfügung stellte.

Schichtlinien besteht. Diese beiden Schichtlinien kann man nur auf überbelichteten Aufnahmen erkennen. Die mit kristallreflektierter monochromatischer Cu-Strahlung hergestellten Schwenk- und Drehaufnahmen erleichterten die Erkennung der Zwischenschichtlinien wesentlich. Außerdem dürfen die Reflexe auf den Aufnahmen nicht in der Drehrichtung gestreckt sein, weil sonst die beiden Zwischenschichtlinien nicht mehr getrennt sind. Eine genügend kurze Reflexform wurde dadurch erreicht, daß der Quarzmonochromator an der Punktfokusseite einer 4-Fenster-Röntgenröhre justiert wurde. Zur weiteren Aufklärung dieser Überstruktur wurden Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen der Zonen $[100]$ und $[010]$ hergestellt. Die Präzessions-Aufnahmen ergaben, daß noch weitere Zwischenschichtlinien auftreten. Eine Indizierung der auftretenden Reflexe ist möglich, wenn man die durch die starken Schichtlinien gegebene c -Translation von $4,13 \text{ \AA}$ mit 24 multipliziert. Die c -Gitterkonstante beträgt also $24 \times 4,13 = 99,1 \text{ \AA}$.

Folgende Schichtlinien wurden auf Schwenk- und Drehaufnahmen um die c -Richtung gefunden:

hkl mit $l = 0 \text{ mod. } 24$ mit starker Intensität,
 mit $l = 2 \text{ mod. } 24$ kaum zu erkennen,
 mit $l = 11 \text{ und } 13 \text{ mod. } 24$ sehr schwach,
 mit $l = 22 \text{ mod. } 24$ kaum zu erkennen.

Auf den Präzessions-Aufnahmen der nullten Schichten der Zonen $[100]$ und $[010]$ wurden folgende Reflexe gefunden: Zone $[100]$: 020, 040, 060, 080, 0.10.0; 0.5.11; 0.5.13, 0.7.13, 0.9.13; 0.2.24, 0.4.24, 0.6.24, 0.8.24; 0.5.35.

Zone $[010]$: 200, 400; 302, 502; 1.0.11, 3.0.11; 2.0.13, 4.0.13; 1.0.24, 3.0.24; 1.0.37.

Auf der nullten Schicht der Weissenberg-Aufnahmen der Zone $[010]$ sind folgende $00l$ -Reflexe vorhanden: 0.0.48, 0.0.96. Hieraus und aus den Weissenberg-Aufnahmen der starken Schichtlinien ergeben sich folgende Auslöschungsgesetze für die wahre Zelle:

hkl : keine Auslöschungen
 $0kl$: nur mit $k + l = 2n$ vorhanden
 $h00$: nur mit $h = 2n$ vorhanden.

Daraus ergibt sich für die wahre Zelle des Meneghinits die Raumgruppe $D_{2h}^{13} - Pnmm$ oder $C_{2v}^7 - Pn2_1m$. Weiter unten wird nach einer Betrachtung der Struktur gezeigt, daß die wahre Zelle nur die Raumgruppe $C_{2v}^7 - Pn2_1m$ haben kann.

Für die Pseudozelle geben BERRY und MODDLE (1941) die Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pbnm$ bei Annahme der Holoedrie an. Die Auslöschungen dieser Raumgruppe wurden bestätigt. Die große Zelle und die Pseudozelle gehören also verschiedenen Raumgruppen an.

In der wahren Zelle ist eine n -Gleitspiegelebene senkrecht zur a -Richtung vorhanden, während in der Pseudozelle eine n -Ebene senkrecht zur b -Richtung liegt. Alle im Laufe dieser Untersuchung geröntgten Einkristalle von Meneghinit (Bottino, Toskana) zeigen die erwähnten Zwischenschichtlinien. Das vorliegende Material vom Ochsenkopf bei Schwarzenberg in Sachsen ist nicht für Einkristallaufnahmen geeignet, auch kleinste Splitterchen sind polykristallin. Deshalb war es nicht möglich, die „wahre Zelle“ auch für das Vorkommen vom Ochsenkopf nachzuweisen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten des Meneghinites von Bottino wurde in einer mit Quarz geeichten Guinier-Kamera mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) durchgeführt. Einseitig beschichteter Röntgenfilm wurde verwendet. Die auftretenden Linien waren bis $2\theta \approx 56^\circ$ eindeutig zu indizieren. Sie gehören alle der Pseudozelle an. Die Bestimmung ergab:

$$\text{Pseudozelle: } a = 11,363 \pm 0,003 \text{ \AA}, b = 24,057 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ c = 4,128_2 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

Für die wahre Zelle ergibt sich:

$$a = 11,363 \pm 0,003 \text{ \AA}, b = 24,057 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ c = 99,08 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

4. Zur Morphologie des Meneghinites

BERRY und MODDLE (1941) behandeln eingehend das Problem der aus früheren goniometrischen Messungen (KRENNER, 1883; MIERS, 1884) am Meneghinit bekannten und von PALACHE (1938) bestätigten hochindizierten Flächen (z. B. 0,24,13, 0,24,11, 24,48,11, 24,72,13 usw. in der Aufstellung von PALACHE, die der Pseudozelle entspricht). BERRY und MODDLE versuchten die Indizierung mit $c = 8,26$ (Tab. 1, Spalte 2). In Tab. 1, Spalte 1 wird die Indizierung der am Meneghinit von PALACHE vermessenen Flächen für die Zelle mit $c = 4,13 \text{ \AA}$ angegeben. Um einfache Indizes zu erhalten, schlugen BERRY und MODDLE folgende Überzellen vor:

1. $a_1 = 13 a, b_1 = 13 b, c_1 = 24 c$;
2. $a_2 = 11 a, b_2 = 11 b, c_2 = 24 c$ ($a = 11,4$; $b = 24,0$; $c = 4,13 \text{ \AA}$).

Tabelle 1. Indizierung der am Meneghinit beobachteten Flächen

Fläche	PALACHE $c = 4,12 \text{ kX}$	BERRY and MODDLE $c = 8,26 \text{ kX}$	EULER $c = 99,08 \text{ Å}$
c	0 0 1	0 0 1	0 0 1
b	0 1 0	0 1 0	0 1 0
a	1 0 0	1 0 0	1 0 0
e	1 6 0	1 6 0	1 6 0
R	1 4 0	1 4 0	1 4 0
S	1 3 0	1 3 0	1 3 0
l	3 8 0	3 8 0	3 8 0
f	5.12. 0	5.12. 0	5.12. 0
T	1 2 0	1 2 0	1 2 0
g	3 4 0	3 4 0	3 4 0
i	7 8 0	7 8 0	7 8 0
m	1 1 0	1 1 0	1 1 0
h	5 2 0	5 2 0	5 2 0
k	3 1 0	3 1 0	3 1 0
y	0 3 2	0 3 4	0. 1.16
d	0 2 1	0 1 1	0. 1.12
o	0 8 3	0 4 3	0 1 9
v	0 4 1	0 2 1	0 1 6
n	1 0 1	1 0 2	1. 0.24
W	4 0 3	2 0 3	1. 0.18
V	2 0 1	1 0 1	1. 0.12
u	1 1 1	1 1 2	1. 1.24
β	2 2 1	1 1 1	1. 1.12
t	1 2 1	1 2 2	1. 2.24
s	1 3 1	1 3 2	1. 3.24
r	1 4 1	1 4 2	1. 4.24
μ	2 1 1	2 1 2	2. 1.24
p	2 4 1	1 2 1	1. 2.12
δ	0.24.13	0.12.13	0. 1.13
φ	0.24.11	0.12.11	0. 1.11
q	24. 0.11	12. 0.11	1. 0.11
λ	24.24.13	12.12.13	1. 1.13
σ	24.24.11	12.12.11	1. 1.11
ϱ	24.48.11	12.24.11	1. 2.11
ψ	24.48.13	12.24.13	1. 2.13
X	24.72.13	12.36.13	1. 3.13
π	24.96.13	12.48.13	1. 4.13
ω	7.21. 1	7.21. 2	7.21.24

Daran ist interessant, daß sie für die c -Gitterkonstanten in beiden Überzellen $24 \times c$ ansetzten. Die hier neu gefundene Überzelle gestattet die Indizierung, wie sie in Spalte 3 der Tab.1 wiedergegeben ist. Die

h - und k -Indizes der nicht der Zone $[001]$ angehörenden Flächen werden dadurch erheblich vereinfacht.

5. Strukturbestimmung

a) Raumgruppendifkussion der Pseudozelle

Wenn man Dreh- oder Schwenkaufnahmen um $[001]$ bezüglich der starken Schichtlinien normal belichtet, ist kein Reflex der Zwischenschichtlinien zu erkennen. Deshalb erschien es gerechtfertigt, eine Strukturbestimmung des Meneghinits mit der Pseudozelle zu versuchen. Alle Indizes und Parameter beziehen sich im folgenden auf diese Pseudozelle.

Auf Drehaufnahmen um $[001]$ mit $\text{MoK}\alpha_{\text{mon}}$ -Strahlung sind die nullte, 2., usw. und die 1., 3., usw. Schichtlinien bezüglich der auftretenden Reflexe und der Intensitätsabfolge annähernd gleich, wenn man die θ -Abhängigkeit der Atomformfaktoren und die unterschiedlichen Polarisations- und Lorentz-Faktoren berücksichtigt. Hofmann (1933a) wies darauf hin, daß dann in $I_{2h}^{16} - Pbnm$ die z -Parameter zu $1/4$ und $3/4$ festgelegt sind. Der Grund dafür ist aus den Strukturfaktorformeln für $Pbnm$ abzuleiten, wie sie den International Tables (1952) entnommen werden können. Für eine Strukturbestimmung in $Pbnm$ war also die Verteilung der Atome auf Gitterkomplexe mit $xy\frac{1}{4}$, \bar{Q} zu diskutieren. Andererseits folgt aus diesen Überlegungen auch, daß man näherungsweise alle (hkl) -Intensitäten, mit Ausnahme der $00l$, aus Messungen von $hk0$ und $hk1$ erhält.

b) Superpositionsmethode von Patterson-Synthesen in der Raumgruppe $Pbnm$, speziell für die Punktlage 4(c); allgemein

Mit den relativen F^2 -Werten wurden Patterson-Schnitte in $w = 0$ und in $w = 1/2$ berechnet. Die allgemeine Form einer Patterson-Synthese im rhombischen Kristallsystem lautet:

$$P(uvw) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \cdot \cos 2\pi lw.$$

Da im Fall der Punktlage 4(c) nur Parameter mit $z = 1/4$ und $z = 3/4$ vorliegen, genügt es, die Patterson-Schnitte in $w = 0$ und $w = 1/2$ zu berechnen. Der Schnitt in $w = 0$ enthält alle Abstände zwischen Atomen in gleicher Höhe, der Schnitt in $w = 1/2$ solche mit einer z -Komponente $1/2$. Da in $Pbnm$ parallel $[001]$ 2_1 -Schraubenachsen

liegen, ist der Schnitt in $w = 1/2$ zugleich Harker-Schnitt (HARKER, 1936). Die Formel für Patterson-Schnitte in $w = 0$ lautet:

$$P(uv0) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv.$$

Für $w = 1/2$ gilt:

$$P(uv\frac{1}{2}) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \cdot (-1)^l.$$

Oben wurde dargelegt, daß durch Messung der $hk0$ und $hk1$ alle hkl bekannt sind. Dadurch lassen sich die Berechnungen der Schnitte stark vereinfachen:

Die $F(hk0)^2$ stehen für alle $F(hkl)^2$ mit $l = 2n$,

die $F(hk1)^2$ stehen für alle $F(hkl)^2$ mit $l = 2n + 1$.

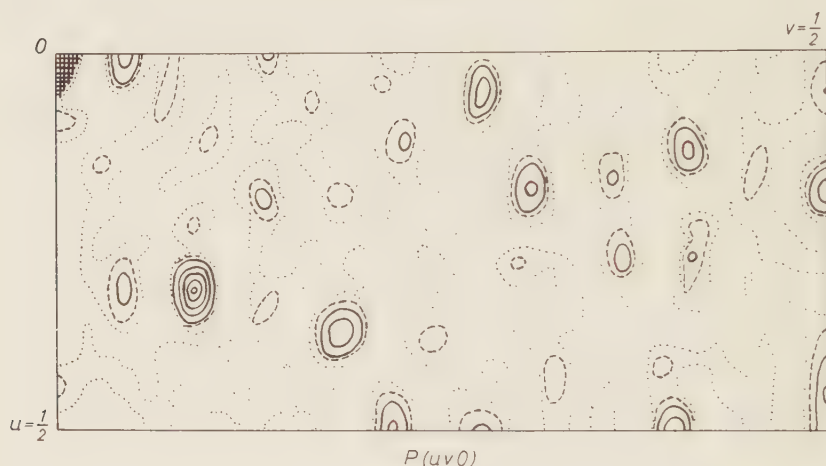


Abb. 1a. Patterson-Schnitt $P(uv0)$. Punktierter Höhengichtlinien bedeuten Höhe 0, gestrichelte Höhengichtlinien bedeuten Höhe 500, ausgezogene Höhengichtlinien bedeuten Höhendifferenz 1000 in einem relativen Maßstab. Das Maximum in Null ist durch Kreuzgitter dargestellt. Das gilt auch für alle folgenden Abbildungen von Patterson- und Fourier-Synthesen

Somit lauten die Formeln:

$$\begin{aligned} P(uv0) &\sim \sum_h \sum_k F(hk0)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \\ &\quad + \sum_h \sum_k F(hk1)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv, \\ P(uv\frac{1}{2}) &\sim \sum_h \sum_k F(hk0)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \\ &\quad - \sum_h \sum_k F(hk1)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv. \end{aligned}$$

Die Rechnung reduziert sich also auf die Berechnung von zweidimensionalen Synthesen, die addiert bzw. subtrahiert werden. Die eine dieser beiden Synthesen ist gleichzeitig die Patterson-Projektion

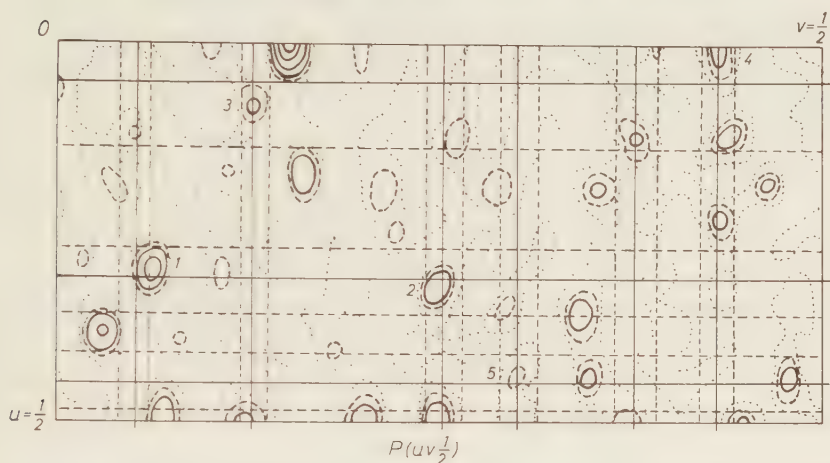


Abb. 1b. Patterson-Schnitt $P(uv \frac{1}{2})$. Die geometrischen Orte für mögliche $2r_1$ -Maxima sind durch ausgezogene Geraden dargestellt, gestrichelte Geraden geben die Variationsbreite der geometrischen Orte an

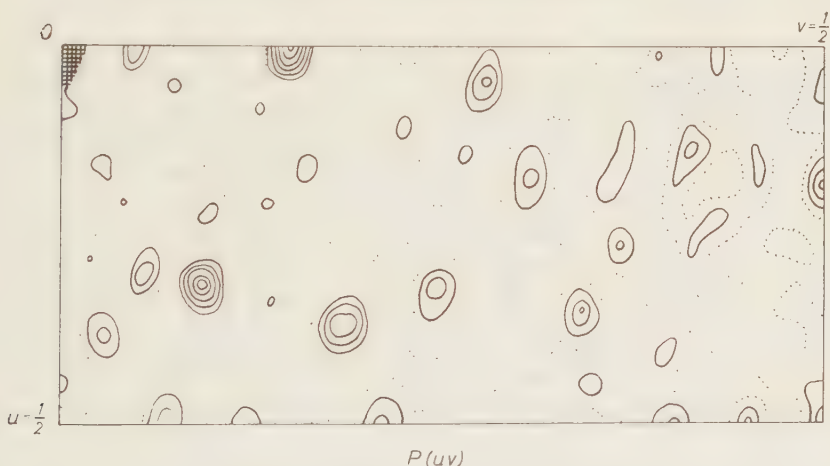


Abb. 1c. Patterson-Projektion $P(uv)$

$P(uv)$. Die beiden Schnitte $P(uv0)$ und $P(uv \frac{1}{2})$ und die Projektion $P(uv)$ sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die „Entzifferung“ der Patterson-Synthesen geschah mit Hilfe der Superpositionsmethoden. Wie HELLNER (1956) zeigte, genügt bei

Überschiebung auf einen $2r_i$ -Vektor theoretisch eine Superposition, um das Bild der Struktur zu erhalten. Das gilt auch im dreidimensionalen Fall. Ein $2r_i$ -Vektor ist definiert als Vektor zwischen gleichen Atomen, die durch ein Symmetriezentrum ineinander überführt werden. Für die Entzifferung eines Patterson-Diagrammes ist also bei Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe die erste Aufgabe, $2r_i$ -Maxima aufzusuchen.

c) Superpositionsmethode für eine $4(c)$ -Punktlage in $Pbnm$

In Abb. 2a ist die Punktlage $4(c)$ mit $(x, y, \frac{1}{4})$, $(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$ wiedergegeben. In Tab. 2a ist das Vektorschema des Patterson-Schnitts $P(uv0)$ für diese Punktlage dargestellt. Tab. 2b zeigt das Vektorschema des Patterson-Schnitts $P(uv\frac{1}{2})$. Die Vektoren sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} r_1 &= (0, 0, 0) + (x, y, \tfrac{1}{4}) \\ \bar{r}_1 &= (0, 0, 0) + (\bar{x}, \bar{y}, \tfrac{3}{4}) \\ r_2 &= (0, 0, 0) + (\tfrac{1}{2} - x, \tfrac{1}{2} + y, \tfrac{1}{4}) \\ \bar{r}_2 &= (0, 0, 0) + (\tfrac{1}{2} + x, \tfrac{1}{2} - y, \tfrac{3}{4}) . \end{aligned}$$

Die beiden Schnitte sind in Abb. 2b und 2c wiedergegeben.

Tabelle 2a. Vektorschema $P(uv0)$

	r_1	r_2	\bar{r}_2	\bar{r}_1
r_1	$1\bar{1}$	$1\bar{2}$		
r_2	$2\bar{1}$	$2\bar{2}$		
\bar{r}_2			$\bar{2}2$	$\bar{2}1$
\bar{r}_1			$\bar{1}2$	$\bar{1}1$

Nullpunktsvektoren

$1\bar{1}$ bedeutet $r_1 - r_1$, 12 bedeutet $r_1 - \bar{r}_2 = r_1 + r_2$ usw.

Tabelle 2b. Vektorschema $P(uv\frac{1}{2})$

	r_1	r_2	\bar{r}_2	\bar{r}_1
r_1			12	11
r_2			22	21
\bar{r}_2	$2\bar{1}$	$2\bar{2}$		
\bar{r}_1	$1\bar{1}$	$1\bar{2}$		

$2r_i$ -Vektoren

Aus den Vektorschemata erkennt man, daß die auf der Hauptdiagonale liegenden Vektoren, welche im Nullpunkt zusammenfallen (Nullpunktsvektoren), deshalb das Gewicht 4 haben. Die $2r_i$ -Vektoren treten im Schnitt $w = \frac{1}{2}$ mit dem Gewicht 1, alle anderen Vektoren (spiegelbildlich zur Nebendiagonalen) mit dem Gewicht 2 auf. Diese Vektoren liegen im Schnitt $w = 0$ in $v = 1/2$ und im Schnitt $w = 1/2$

in $u = 1/2$. Ihre Koordinaten lauten:

$$u = \frac{1}{2} - 2x; v = \frac{1}{2}; w = 0$$

$$u = \frac{1}{2}; v = \frac{1}{2} - 2y; w = \frac{1}{2}.$$

Aus den Koordinaten dieser Vektoren erhält man die Koordinaten $(2x, 2y, \frac{1}{2})$ der $2r_i$ -Vektoren, die man in einer Patterson-Synthese aufsuchen muß, um mit einer Superposition die Parameter der Struk-

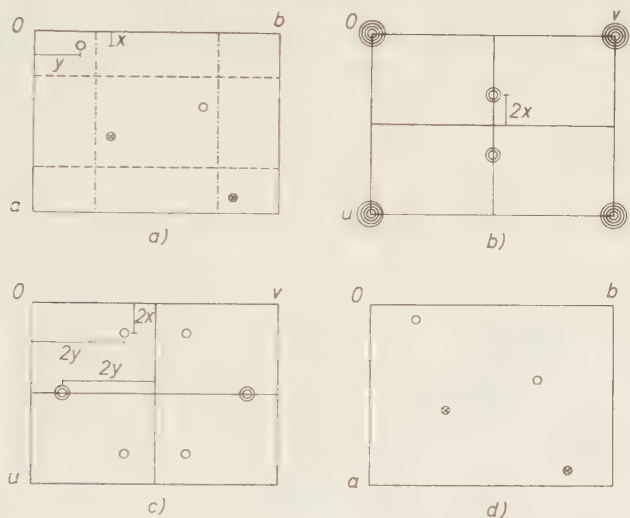


Abb. 2a) Punktlage 4(c) der Raumgruppe $Pbnm$. Offene Kreise bedeuten $z = 1/4$, Kreise mit Kreuz bedeuten $z = 3/4$

2b) Theoretischer Patterson-Schnitt $P(uv0)$ für diese Punktlage. Die Anzahl der Kreise gibt das Gewicht der Maxima an

2c) Theoretischer Patterson-Schnitt $P(uv\frac{1}{2})$

2d) Ergebnis der dreidimensionalen Superposition auf den $2r_i$ -Vektor $(2x, 2y, \frac{1}{2})$

tur zu erhalten. Die Superposition auf den $2r_i$ -Vektor $(2x, 2y, \frac{1}{2})$ der angenommenen Struktur ist in Abb. 2d durchgeführt. Man erhält damit die Ausgangsstruktur (Abb. 2a) ⁶.

d) Superpositionsmethode am Beispiel des Meneghinites

Aus Abb. 1 ersieht man, daß in $P(uv0)$ Maxima in $v = 1/2$, und in $P(uv\frac{1}{2})$ solche in $u = 1/2$ auftreten. Ihre u - bzw. v -Koordinaten geben nach $u = \frac{1}{2} - 2x$ und $v = \frac{1}{2} - 2y$ geometrische Orte für $2r_i$ -Vektoren. Diese geometrischen Orte sind im Schnitt $P(uv\frac{1}{2})$, in dem die $2r_i$ -

⁶ Bei der Strukturbestimmung von Jamesonit führten NIIZEKI und BUEGER (1957) die Suche nach „rotation peaks“ analog durch.

Vektoren liegen müssen, eingezeichnet (Abb. 1 b). Fünf Maxima (1 bis 5) liegen auf den Schnittpunkten der geometrischen Orte bzw. liegen ihnen am nächsten. Deshalb wurden auf diese fünf Maxima dreidimensionale Superpositionen durchgeführt. Abb. 3 zeigt als Beispiel eine schematische Superposition auf das Maximum 1. Die fünf Superpositionen haben in der ganzen Zelle 20 resultierende Maxima gemeinsam, die allen Symmetrieeoperationen der Raumgruppe $Pbmm$ gehorchen. Sie ergeben fünf unabhängige Punktlagen. Die bei allen Superpositionen gefundenen Maxima entsprechen den Metallpunktlagen der Struktur.

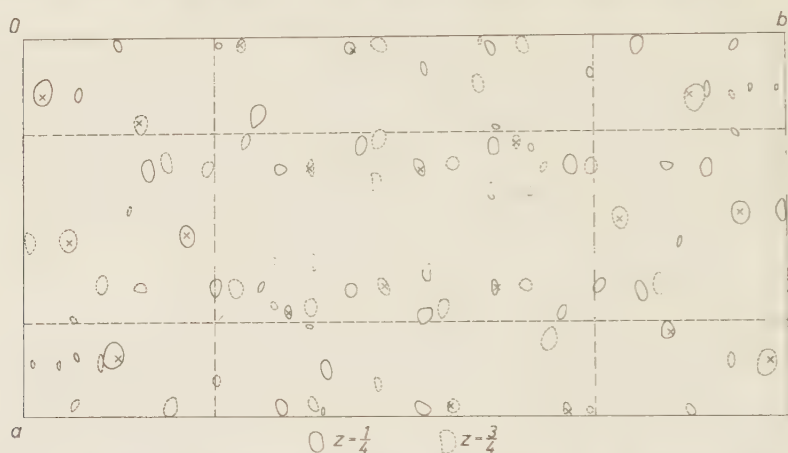


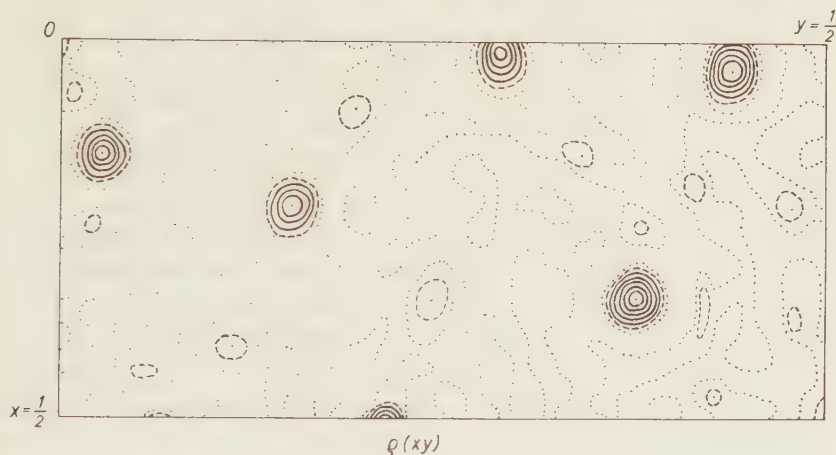
Abb. 3. Ergebnis der dreidimensionalen Superposition der Patterson-Schnitte auf Maximum 1 der Abb. 1 b. Die eingezeichneten Kreuze stellen die endgültigen Lagen der Metalle in der Struktur dar. Nur die mit Kreuz versehenen Maxima der Superposition gehorchen den eingezeichneten Symmetrieelementen der Raumgruppe $Pbmm$

In $Pbmm$ gibt es keine Punktlagen mit einer geringeren Zähligkeit als 4. Also kann das Cu der Formel von BERRY und MODDLE ($\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ mit $Z = 1$) für die Pseudozelle nur statistisch verteilt sein. Es erschien deshalb sehr unwahrscheinlich, das Cu in einer Fourier-Synthese „aufzufinden“. Betrachtet man die angegebene Formel, so kann man in der Pseudozelle 20 (Pb + Sb)-Atome auf fünf 4(c)-Punktlagen statistisch verteilen.

Für die Schwefelatome ergibt die Formel von BERRY und MODDLE eine Besetzung von sechs 4-zähligen Punktlagen. Deshalb wurde als „Strukturformel“ $3 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ mit $Z = 4$ als Ausgang für weitere Diskussionen angenommen. Man hat dann 12 Blei-, 9 Antimon- und 24 Schwefel-Atome in der Zelle.

e) Verfeinerung der Parameter über Fourier-Synthesen

Die aus den Superpositionen erhaltenen fünf Metallpunktlagen wurden zunächst statistisch mit Pb und Sb besetzt. Mit den Vorzeichen der damit berechneten Strukturfaktoren und den gemessenen $F(hk0)$ wurde dann eine Fourier-Projektion $\varrho(xy)$ berechnet. Nur bei den aus der Superposition erhaltenen xy -Koordinaten enthielt diese Projektion große Maxima, allerdings mit unterschiedlicher Höhe. Obwohl die Zusammensetzung $3 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ nur eine erste Annäherung an die

Abb. 4a. Letzte Fourier-Projektion $\varrho(xy)$

wirkliche Formel darstellt, wurden dann drei Punktlagen mit Pb und zwei mit Sb entsprechend der Höhe der Fourier-Maxima besetzt. Im Laufe der weiteren Parameterverfeinerung über Fourier-Projektionen $\varrho(xy)$ wurden Pb und Sb in je einer Punktlage vertauscht, da die Höhe der Maxima dem einen oder anderen Atom nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Bei dieser weiteren Verfeinerung erschienen weitere sechs Maxima mit geringer Höhe, die als Schwefel angesehen wurden. Die Verfeinerung wurde in dieser Art fortgesetzt, bis alle Vorzeichen der F -Werte gleich blieben. Die letzte Fourier-Projektion ist in Abb. 4a dargestellt. In Tab. 3 sind die Parameter aus den Superpositionen und aus der letzten Fourier-Projektion angegeben.

f) Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS)

Mit den Werten der Tab. 3 wurde eine weitere Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung aller gemessenen

Tabelle 3.

Parameter aus den Superpositionen und Parameter aus der 6. Fourier-Projektion $\varrho(xy)$

Punkt- lage	Superposition			Atom	$\varrho(xy)$		
	x	y	z		x	y	z
1	0,160	0,030	0,250	Pb	0,152	0,026	0,250
2	0,340	0,380	0,750	Pb	0,342	0,376	0,750
3	0,030	0,440	0,250	Pb	0,038	0,438	0,250
4	0,020	0,290	0,750	Sb	0,016	0,286	0,750
5	0,220	0,150	0,750	Sb	0,220	0,150	0,750
6				S	0,472	0,428	0,250
7				S	0,406	0,112	0,250
8				S	0,090	0,192	0,250
9				S	0,344	0,242	0,750
10				S	0,150	0,340	0,250
11				S	0,220	0,478	0,750

$F(hk0)$ und $F(hk1)$ durchgeführt. Das zur Verfügung stehende Rechenprogramm von SENKO und TEMPLETON (1956) arbeitet mit unabhängigen isotropen Temperaturfaktoren für jede unabhängige Punktlage. Nach einigen Iterationen ergab sich ein Faktor $R_1 = \sum F_{\text{beob.}} - |F_{\text{ber.}}| / \sum |F_{\text{beob.}}|$ von 0,34. Tab. 4 gibt die Parameter und Temperaturfaktoren für alle Atome nach der sechsten Iteration.

Tabelle 4. Parameter und Temperaturfaktoren nach der 6. Iteration des „Least squares II⁶“-Programms

Punkt- lage	Atom	x	y	z	B_n
1	Pb	0,150	0,026	0,250	1,58
2	Pb	0,342	0,374	0,750	0,71
3	Pb	0,037	0,436	0,250	1,36
4	Sb	0,015	0,284	0,750	—0,08
5	Sb	0,220	0,151	0,750	0,25
6	S	0,472	0,437	0,250	0,99
7	S	0,405	0,109	0,250	0,59
8	S	0,093	0,184	0,250	0,60
9	S	0,337	0,237	0,750	0,24
10	S	0,156	0,349	0,250	0,72
11	S	0,216	0,480	0,750	0,76

Es fällt sofort der negative Temperaturfaktor des einen Antimon auf; hinzu kommt, daß sich die Temperaturfaktoren für die mit Blei besetzten Punktlagen ziemlich unterscheiden. Außerdem ist der R_1 -Faktor noch relativ hoch.

Der Atomformfaktor f_u ist bei Berücksichtigung des Temperaturfaktors mit dem Ausdruck $e^{-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ zu multiplizieren. Der im „least squares II“ gebrauchte Temperaturfaktor B_u entspricht im obigen Ausdruck $\frac{B}{\lambda^2}$, es gilt also: $B_u = \frac{B}{\lambda^2}$. Wird B_u negativ, so wird der Atomformfaktor für alle $\theta > 0$ mit einem Wert > 1 multipliziert. Bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate bedeutet ein negativer Temperaturfaktor also, daß man eine bessere Angleichung der beobachteten und berechneten F -Werte erhält, wenn man an der Stelle x_u, y_u, z_u ein größeres f_u einsetzt, d. h. wenn man ein schwereres Atom an diese Stelle bringt. Die analoge Überlegung gilt auch für große positive Temperaturfaktoren. Man kann sich also die berechneten Temperaturfaktoren in solchen Fällen zunutze machen, wo eine statistische Besetzung der Punktlagen sinnvoll ist und die Temperaturfaktoren erheblich voneinander abweichen. Im Falle des Meneghinites schien eine statistische Besetzung einiger Metallpunktlagen in der Pseudozelle sogar wünschenswert, weil es unwahrscheinlich erscheint, daß in der wahren Zelle mit $c = 24 \times 4,128 \text{ \AA}$ nur jeweils Sb- bzw. Pb-Atome immer übereinanderliegen. Nach diesen Überlegungen wurde die Strukturformel $3 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ verlassen und entsprechend dem Verhältnis $\text{Pb} : \text{Sb} = 13 : 7$ (Formel von BERRY und MODDLE) die Punktlage Nr. 4 in Tab. 4 (015, 284, 750) mit $1/4 \text{ Pb}$ und $3/4 \text{ Sb}$ besetzt, während die übrigen Punktlagen unverändert blieben. Damit war also das Gesamtverhältnis $\text{Pb} : \text{Sb} = 3,25 : 1,75 = 13 : 7$. Weitere Iterationen wurden dann bis zur Konvergenz der R -Faktoren ($R_1 = 0,29$) gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. Parameter und Temperaturfaktoren nach der 13. Iteration des „Least squares II“-Programms

Punkt- lage	Atom	x	y	z	B_u
1	Pb	0,150	0,026	0,250	1,87
2	Pb	0,342	0,374	0,750	0,84
3	Pb	0,036	0,436	0,250	1,59
4	$\frac{1}{4} \text{ Pb} + \frac{3}{4} \text{ Sb}$	0,016	0,284	0,750	0,35
5	Sb	0,221	0,151	0,750	0,36
6	S	0,474	0,437	0,250	0,80
7	S	0,406	0,109	0,250	0,72
8	S	0,091	0,184	0,250	0,71
9	S	0,336	0,237	0,750	0,42
10	S	0,158	0,349	0,250	0,85
11	S	0,217	0,480	0,750	0,80

Der R_1 -Faktor ist also gegenüber der Besetzung in Tab. 4 kleiner geworden, die Parameter haben sich praktisch nicht verändert; der Temperaturfaktor der Punktlage 4 ist jetzt positiv. Eine recht große

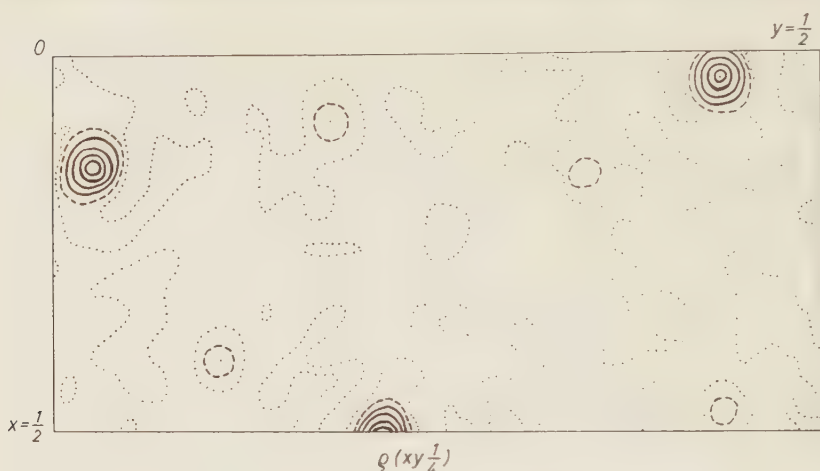


Abb. 4b. FOURIER-Schnitt $\rho(xy \frac{1}{4})$

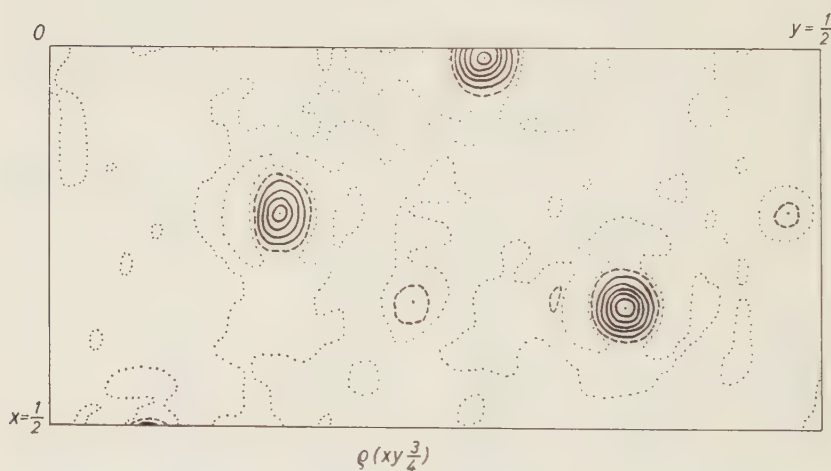


Abb. 4c. FOURIER-Schnitt $\rho(xy \frac{3}{4})$

Differenz der Temperaturfaktoren der Punktlagen 1 bis 3 bleibt bestehen. Zur weiteren Klärung wurden jetzt Fourier-Schnitte $\rho(xy \frac{1}{4})$ und $\rho(xy \frac{3}{4})$ mit den Vorzeichen der Strukturaktoren der letzten Iteration berechnet (Abb. 4b und 4c). Nach Überlegungen, die analog denen für die Berechnung der Patterson-Schnitte verlaufen,

erhält man für die Berechnung der Fourier-Schnitte im vorliegenden Falle eine Vereinfachung, welche die dreidimensionale Berechnung auf die Berechnung von vier zweidimensionalen Fourier-Synthesen und deren verschiedene Summation reduziert:

$$\begin{aligned}
 \varrho(xy\frac{1}{4}) &\sim \left(\sum_h \sum_k F(hk0) \cdot \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. - \sum_h \sum_k F(hk0) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right) \\
 &\quad \left(\sum_h \sum_k F(hk1) \cos 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. + \sum_h \sum_k F(hk1) \sin 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right) \\
 \varrho(xy\frac{3}{4}) &\sim \left(\sum_h \sum_k F(hk0) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. - \sum_h \sum_k F(hk0) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right) \\
 &\quad \left(\sum_h \sum_k F(hk1) \cos 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. - \sum_h \sum_k F(hk1) \sin 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right)
 \end{aligned}$$

Die beiden Fourier-Schnitte bestätigten die z -Parameter der Metalle und des Schwefels. Alle Schwefelmaxima haben praktisch gleiche Höhe, dagegen entsprechen die relativen Höhen der Metallmaxima nicht der Verteilung der Pb und Sb in Tab. 5. Da sich die Höhen der Maxima und die Aussagen aus den Temperaturfaktoren entsprechen, wurde nun eine andere Verteilung der Metalle angenommen, die ebenfalls dem Verhältnis Pb: Sb = 13:7 entspricht (Tab. 6). Damit wurden weitere Iterationen der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt.

Mit dieser weitgehend statistischen Besetzung der Metallpunktlagen erniedrigten sich die R -Faktoren, einschließlich der nicht beobachteten Reflexe, auf $R_1 = 0,237$. Außerdem sind die Temperaturfaktoren der Metallpunktlagen jetzt ähnlich geworden. Damit wurde die Verfeinerung beendet. Tab. 7 enthält die beobachteten und aus der letzten Iteration berechneten F -Werte. Zum Abschluß wurden zwei weitere Fourier-Schnitte $\varrho(xy\frac{1}{4})$ und $\varrho(xy\frac{3}{4})$ gerechnet. Sie unterscheiden sich kaum von den Fourier-Schnitten der Abb. 4b und 4c, da sich nur sieben Vorzeichen änderten. Die Atomabstände der Struktur sind in Tab. 8 wiedergegeben.

Tabelle 6. *Endgültige Parameter und Temperaturfaktoren nach der 18. Iteration des „Least squares II“-Programms*

Punkt- lage	Atom	x	y	z	B_n
1	$\frac{1}{2}$ Pb + $\frac{1}{2}$ Sb	0,150	0,026	0,250	0,84
2	Pb	0,342	0,374	0,750	0,59
3	$\frac{1}{2}$ Pb + $\frac{1}{2}$ Sb	0,036	0,436	0,250	0,70
4	Pb	0,015	0,284	0,750	0,80
5	$\frac{1}{4}$ Pb + $\frac{3}{4}$ Sb	0,220	0,151	0,750	0,41
6	S	0,474	0,437	0,250	0,37
7	S	0,406	0,110	0,250	0,41
8	S	0,089	0,183	0,250	0,48
9	S	0,336	0,237	0,750	0,14
10	S	0,160	0,348	0,250	0,43
11	S	0,217	0,479	0,750	0,28

g) Diskussion der Strukturbestimmung

Es sei hier nochmals ausdrücklich bemerkt, daß die Strukturbestimmung in der Pseudozelle erfolgte. In der wahren Zelle ist die Pseudozelle 24mal übereinandergelegt, bis die Identität folgt. Aus diesem Grunde erscheint die für die Pseudozelle gefundene statistische Besetzung der Metallpunktlagen verständlich. Sie ist so zu verstehen, daß in der wahren Zelle bei ähnlichen xy -Parametern Pb und Sb derart übereinanderliegen, daß als c -Gitterkonstante ein 24facher Wert der Pseudozelle resultiert.

Nehmen wir eine solche Abfolge von Blei- und Antimonatomen in der c -Richtung an, so sollte man aus der Erfahrung der bisher bekannten Strukturen sulfidischer Erze erwarten, daß auch die Schwefel in der wahren Zelle nicht genau übereinanderliegen, da die nächsten Sb—S-Abstände kleiner sind als die Pb—S-Abstände. Ein weiteres Absinken der R -Faktoren in der Pseudozelle ist aus diesen Gründen nicht zu erwarten. Die für die Pseudozelle bestimmten Metall- und Schwefelparameter müssen daher zum größeren Teil als Mittelwerte angesehen werden, die sich aus der Projektion der wahren Zelle in die Pseudozelle ergeben.

Überraschend ist, daß im Fourier-Schnitt $\varrho(xy\frac{1}{4})$ ein schwaches Maximum in einer tetraedrischen Lücke von Schwefelatomen auftritt, das dem Cu zugeordnet werden könnte, zumal wenn man berücksichtigt, daß die Höhe dieses Maximums nur $\frac{1}{4} f_{Cu} \approx 7$, also halb so groß wie die eines Schwefelmaximums zu sein braucht. Das Cu hätte dann die Parameter $x = 0,240$, $y = 0,256$, $z = 0,250$. Damit würde die Lage des

Tabelle 7. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}
0 2 0	12	12	2 20 0	31	-18	4 25 0	47	-41	7 6 0	0	3
0 4 0	21	-25	2 21 0	41	-31	4 26 0	20	-13	7 7 0	33	44
0 6 0	12	16	2 22 0	0	-3	4 27 0	0	1	7 8 0	23	-25
0 8 0	41	33	2 23 0	12	-12	4 28 0	42	36	7 9 0	14	22
0 10 0	64	-58	2 24 0	0	1	4 29 0	12	17	7 10 0	0	1
0 12 0	92	-94	2 25 0	53	46	5 1 0	0	1	7 11 0	0	8
0 14 0	80	79	2 26 0	50	-43	5 2 0	29	-31	7 12 0	37	-58
0 16 0	21	-13	2 27 0	40	41	5 3 0	16	-16	7 13 0	66	-80
0 18 0	8	10	2 28 0	48	41	5 4 0	68	80	7 14 0	52	-50
0 20 0	60	-64	2 29 0	16	-11	5 5 0	56	-72	7 15 0	0	4
0 22 0	63	-63	2 30 0	7	12	5 6 0	107	175	7 16 0	0	12
0 24 0	28	-31	3 1 0	135	-147	5 7 0	67	79	7 17 0	36	29
0 26 0	22	-20	3 2 0	60	62	5 8 0	13	-20	7 18 0	15	17
0 28 0	8	2	3 3 0	42	49	5 9 0	21	-32	7 19 0	85	-69
0 30 0	23	-21	3 4 0	6	-8	5 10 0	0	-11	7 20 0	57	48
1 1 0	0	-1	3 5 0	18	-24	5 11 0	0	4	7 21 0	48	-37
1 2 0	12	11	3 6 0	6	-7	5 12 0	0	5	7 22 0	21	-10
1 3 0	32	22	3 7 0	6	8	5 13 0	0	-5	7 23 0	6	1
1 4 0	21	19	3 8 0	0	1	5 14 0	42	41	7 24 0	8	10
1 5 0	11	-35	3 9 0	37	-53	5 15 0	0	-3	7 25 0	14	6
1 6 0	55	-53	3 10 0	19	-22	5 16 0	12	8	7 26 0	28	-17
1 7 0	129	150	3 11 0	84	94	5 17 0	0	-3	8 0 0	24	25
1 8 0	76	-64	3 12 0	102	-103	5 18 0	9	10	8 1 0	22	18
1 9 0	30	-18	3 13 0	25	21	5 19 0	0	-1	8 2 0	17	-20
1 10 0	20	14	3 14 0	13	-14	5 20 0	48	33	8 3 0	0	11
1 11 0	35	27	3 15 0	58	-44	5 21 0	46	31	8 4 0	24	28
1 12 0	14	-12	3 16 0	38	23	5 22 0	6	9	8 5 0	77	-107
1 13 0	78	-67	3 17 0	24	18	5 23 0	39	-26	8 6 0	0	3
1 14 0	97	-89	3 18 0	29	-19	5 24 0	0	-3	8 7 0	35	-41
1 15 0	24	-21	3 19 0	10	10	5 25 0	37	31	8 8 0	0	-1
1 16 0	12	-4	3 20 0	46	29	5 26 0	60	-50	8 9 0	30	48
1 17 0	0	-7	3 21 0	160	82	5 27 0	0	6	8 10 0	0	17
1 18 0	62	56	3 22 0	16	14	5 28 0	54	-47	8 11 0	11	-18
1 19 0	78	-75	3 23 0	36	-24	6 0 0	122	128	8 12 0	11	-23
1 20 0	19	18	3 24 0	9	-4	6 1 0	89	-81	8 13 0	0	-3
1 21 0	28	21	3 25 0	29	23	6 2 0	0	-4	8 14 0	0	17
1 22 0	49	-45	3 26 0	9	-7	6 3 0	27	-24	8 15 0	34	-31
1 23 0	6	1	3 27 0	0	3	6 4 0	22	24	8 16 0	39	-36
1 24 0	31	34	3 28 0	11	7	6 5 0	18	12	8 17 0	36	30
1 25 0	37	31	3 29 0	15	13	6 6 0	12	-20	8 18 0	0	6
1 26 0	40	40	4 0 0	35	29	6 7 0	11	11	8 19 0	22	-19
1 27 0	19	-18	4 1 0	49	-45	6 8 0	24	42	8 20 0	17	-6
1 28 0	12	-10	4 2 0	57	-38	6 9 0	0	1	8 21 0	17	-17
1 29 0	17	-19	4 3 0	0	1	6 10 0	0	2	8 22 0	0	-3
1 30 0	13	-16	4 4 0	32	34	6 11 0	19	33	8 23 0	0	5
2 0 0	34	28	4 5 0	32	-25	6 12 0	46	-80	8 24 0	13	5
2 1 0	0	-1	4 6 0	31	-35	6 13 0	53	68	8 25 0	11	13
2 2 0	30	-28	4 7 0	43	58	6 14 0	32	30	9 1 0	17	-22
2 3 0	6	3	4 8 0	56	-86	6 15 0	32	-25	9 2 0	53	63
2 4 0	74	81	4 9 0	34	48	6 16 0	0	1	9 3 0	11	-11
2 5 0	66	-72	4 10 0	15	-15	6 17 0	0	7	9 4 0	0	-19
2 6 0	85	-116	4 11 0	0	-2	6 18 0	0	1	9 5 0	0	-10
2 7 0	90	-133	4 12 0	23	16	6 19 0	38	-23	9 6 0	0	5
2 8 0	99	-119	4 13 0	86	77	6 20 0	89	-62	9 7 0	0	2
2 9 0	0	-1	4 14 0	114	106	6 21 0	48	-29	9 8 0	34	-47
2 10 0	69	51	4 15 0	82	60	6 22 0	21	-14	9 9 0	53	-79
2 11 0	28	21	4 16 0	50	-40	6 23 0	6	-3	9 10 0	6	-10
2 12 0	51	-30	4 17 0	33	-29	6 24 0	38	27	9 11 0	0	15
2 13 0	58	-43	4 18 0	65	53	6 25 0	0	5	9 12 0	33	-55
2 14 0	83	57	4 19 0	67	-56	6 26 0	32	-26	9 13 0	46	63
2 15 0	103	-81	4 20 0	49	42	7 1 0	48	44	9 14 0	39	-45
2 16 0	21	23	4 21 0	46	33	7 2 0	98	97	9 15 0	0	-6
2 17 0	26	18	4 22 0	20	-13	7 3 0	71	78	9 16 0	0	-2
2 18 0	97	74	4 23 0	11	5	7 4 0	0	4	9 17 0	6	-5
2 19 0	33	21	4 24 0	24	-22	7 5 0	31	-42	9 18 0	20	13

Tabelle 7 (Fortsetzung)

h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}
9 19 0	43	30	13 4 0	0	-15	2 3 1	91	-98	4 10 1	0	-6
9 20 0	52	39	13 5 0	10	-18	2 4 1	110	156	4 11 1	30	35
9 21 0	68	55	13 6 0	0	7	2 5 1	92	-118	4 12 1	0	6
9 22 0	0	-6	13 7 0	18	25	2 6 1	0	-3	4 13 1	0	-5
9 23 0	58	-48	13 8 0	6	1	2 7 1	35	46	4 14 1	39	-31
10 0 0	52	-45	13 9 0	6	-13	2 8 1	30	38	4 15 1	39	-28
10 1 0	59	-68	13 10 0	6	17	2 9 1	0	-1	4 16 1	0	9
10 2 0	38	-49	13 11 0	24	-20	2 10 1	44	-37	4 17 1	21	12
10 3 0	8	-11	13 12 0	47	-34	2 11 1	46	-37	4 18 1	68	49
10 4 0	0	15	13 13 0	23	-12	2 12 1	48	33	4 19 1	20	-17
10 5 0	0	-1	14 0 0	15	20	2 13 1	0	4	4 20 1	20	-8
10 6 0	0	2	14 1 0	0	-9	2 14 1	78	-60	4 21 1	0	-7
10 7 0	0	8	14 2 0	0	-6	2 15 1	85	72	4 22 1	28	18
10 8 0	14	-23	14 3 0	18	26	2 16 1	0	-5	4 23 1	58	-44
10 9 0	12	-24	14 4 0	0	-1	2 17 1	65	45	4 24 1	63	-39
10 10 0	19	29	14 5 0	10	-10	2 18 1	113	59	4 25 1	33	-21
10 11 0	0	-2	14 6 0	37	37	2 19 1	28	25	4 26 1	6	-7
10 12 0	16	18	14 7 0	42	-37	2 20 1	0	1	4 27 1	21	-14
10 13 0	39	41	0 2 1	29	-32	2 21 1	0	1	4 28 1	18	-14
10 14 0	8	10	0 4 1	48	47	2 22 1	0	1	5 0 1	17	-8
10 15 0	26	-31	0 6 1	33	-29	2 23 1	14	13	5 1 1	55	56
10 16 0	42	-35	0 8 1	49	50	2 24 1	20	-12	5 2 1	0	-10
10 17 0	0	6	0 10 1	146	-196	2 25 1	34	27	5 3 1	50	-55
10 18 0	24	21	0 12 1	111	-134	2 26 1	32	12	5 4 1	60	78
10 19 0	13	-17	0 14 1	25	20	2 27 1	0	-1	5 5 1	0	-7
10 20 0	43	34	0 16 1	15	-10	2 28 1	56	-52	5 6 1	66	82
10 21 0	8	-12	0 18 1	29	-29	2 29 1	21	-16	5 7 1	28	36
10 22 0	21	15	0 20 1	0	1	3 0 1	107	-93	5 8 1	0	2
11 1 0	8	-12	0 22 1	142	122	3 1 1	103	101	5 9 1	0	-1
11 2 0	9	-16	0 24 1	69	-42	3 2 1	51	-49	5 10 1	16	12
11 3 0	17	28	0 26 1	15	-14	3 3 1	25	-28	5 11 1	14	11
11 4 0	23	20	0 28 1	11	10	3 4 1	21	26	5 12 1	16	16
11 5 0	6	-15	0 30 1	20	21	3 5 1	0	9	5 13 1	24	-18
11 6 0	77	99	1 0 1	23	55	3 6 1	21	-27	5 14 1	0	-6
11 7 0	17	-27	1 1 1	22	12	3 7 1	21	-27	5 15 1	82	69
11 8 0	11	-24	1 2 1	106	-68	3 8 1	22	25	5 16 1	146	-135
11 9 0	12	-23	1 3 1	113	-117	3 9 1	42	66	5 17 1	54	-33
11 10 0	0	-1	1 4 1	102	-93	3 10 1	39	50	5 18 1	47	-34
11 11 0	17	24	1 5 1	0	-6	3 11 1	107	129	5 19 1	16	-9
11 12 0	0	-1	1 6 1	16	15	3 12 1	30	-29	5 20 1	40	27
11 13 0	0	-9	1 7 1	28	-29	3 13 1	32	-27	5 21 1	0	5
11 14 0	31	29	1 8 1	69	77	3 14 1	0	-7	5 22 1	22	-14
11 15 0	33	22	1 9 1	50	-49	3 15 1	24	19	5 23 1	0	6
11 16 0	12	4	1 10 1	25	-31	3 16 1	0	1	5 24 1	30	-24
11 17 0	47	36	1 11 1	32	30	3 17 1	0	1	5 25 1	0	-1
11 18 0	0	-2	1 12 1	24	-22	3 18 1	14	7	5 26 1	7	6
11 19 0	17	-14	1 13 1	21	-21	3 19 1	47	31	5 27 1	19	-13
12 0 0	12	18	1 14 1	44	45	3 20 1	26	-10	5 28 1	36	26
12 1 0	11	-18	1 15 1	58	62	3 21 1	73	-60	6 1 1	18	44
12 2 0	21	-28	1 16 1	19	21	3 22 1	35	35	6 2 1	52	-61
12 3 0	11	23	1 17 1	90	-80	3 23 1	48	-40	6 3 1	21	22
12 4 0	0	-5	1 18 1	10	4	3 24 1	62	53	6 4 1	18	24
12 5 0	0	-7	1 19 1	13	-14	3 25 1	47	34	6 5 1	12	-11
12 6 0	0	2	1 20 1	0	6	3 26 1	16	-10	6 6 1	0	1
12 7 0	29	33	1 21 1	10	8	3 27 1	10	-5	6 7 1	14	17
12 8 0	57	40	1 22 1	13	12	3 28 1	0	-6	6 8 1	12	-6
12 9 0	29	32	1 23 1	7	3	3 29 1	8	-13	6 9 1	52	-79
12 10 0	25	25	1 24 1	9	26	4 1 1	16	8	6 10 1	62	-103
12 11 0	6	-15	1 25 1	26	20	4 2 1	94	91	6 11 1	0	-1
12 12 0	29	-32	1 26 1	17	15	4 3 1	107	126	6 12 1	0	1
12 13 0	47	43	1 27 1	19	-7	4 4 1	69	80	6 13 1	27	32
12 14 0	25	-21	1 28 1	25	-23	4 5 1	14	11	6 14 1	0	12
12 15 0	22	19	1 29 1	50	50	4 6 1	43	-59	6 15 1	0	1
13 1 0	52	51	1 30 1	13	-17	4 7 1	41	-57	6 16 1	41	-37
13 2 0	27	33	2 1 1	29	24	4 8 1	66	98	6 17 1	17	-11
13 3 0	0	-5	2 2 1	0	-6	4 9 1	21	-29	6 18 1	0	5

Tabelle 7 (Fortsetzung)

h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}	h k l	F _{beob}	F _{ber}
6 19 1	0	- 1	8 5 1	58	- 69	9 19 1	30	18	11 13 1	17	- 16
6 20 1	23	- 13	8 6 1	31	- 43	9 20 1	0	- 5	11 14 1	0	8
6 21 1	28	15	8 7 1	0	7	9 21 1	16	8	11 15 1	15	- 7
6 22 1	79	63	8 8 1	16	22	9 22 1	38	30	11 16 1	79	- 81
6 23 1	70	- 54	8 9 1	14	- 17	9 23 1	13	- 14	11 17 1	0	1
6 24 1	23	- 12	8 10 1	18	- 23	10 1 1	0	2	11 18 1	18	- 10
6 25 1	0	- 6	8 11 1	0	11	10 2 1	16	11	12 1 1	0	- 1
6 26 1	13	- 6	8 12 1	0	13	10 3 1	0	4	12 2 1	52	- 57
6 27 1	24	14	8 13 1	28	- 33	10 4 1	0	11	12 3 1	51	64
7 0 1	0	6	8 14 1	0	- 9	10 5 1	0	- 13	12 4 1	10	- 7
7 1 1	36	- 31	8 15 1	70	64	10 6 1	34	- 42	12 5 1	0	1
7 2 1	76	- 72	8 16 1	0	- 7	10 7 1	0	13	12 6 1	0	5
7 3 1	78	- 81	8 17 1	90	71	10 8 1	40	45	12 7 1	9	- 2
7 4 1	0	- 8	8 18 1	23	9	10 9 1	42	- 59	12 8 1	0	- 2
7 5 1	42	49	8 19 1	47	- 33	10 10 1	38	42	12 9 1	13	- 14
7 6 1	0	1	8 20 1	19	- 17	10 11 1	12	11	12 10 1	12	- 10
7 7 1	0	- 6	8 21 1	13	- 8	10 12 1	33	30	12 11 1	22	29
7 8 1	45	61	8 22 1	23	12	10 13 1	39	30	12 12 1	22	19
7 9 1	73	-108	8 23 1	28	24	10 14 1	0	- 6	12 13 1	15	- 20
7 10 1	36	53	8 24 1	10	- 6	10 15 1	0	- 4	12 14 1	31	30
7 11 1	0	- 9	9 0 1	12	- 3	10 16 1	23	12	12 15 1	30	- 22
7 12 1	34	- 46	9 1 1	76	93	10 17 1	0	1	13 0 1	11	2
7 13 1	27	- 27	9 2 1	63	- 74	10 18 1	18	14	13 1 1	0	- 4
7 14 1	22	- 17	9 3 1	36	35	10 19 1	0	2	13 2 1	13	- 20
7 15 1	15	- 7	9 4 1	20	- 19	10 20 1	33	- 24	13 3 1	0	- 6
7 16 1	0	- 6	9 5 1	14	- 13	10 21 1	38	34	13 4 1	18	26
7 17 1	44	- 35	9 6 1	0	- 1	11 0 1	0	5	13 5 1	10	11
7 18 1	0	6	9 7 1	0	- 1	11 1 1	0	2	13 6 1	12	- 18
7 19 1	20	14	9 8 1	29	34	11 2 1	11	- 15	13 7 1	10	10
7 20 1	31	- 23	9 9 1	47	61	11 3 1	15	12	13 8 1	10	9
7 21 1	0	- 6	9 10 1	36	42	11 4 1	38	47	13 9 1	36	- 31
7 22 1	43	30	9 11 1	12	15	11 5 1	38	47	13 10 1	15	21
7 23 1	32	15	9 12 1	23	- 31	11 6 1	35	37	13 11 1	42	- 39
7 24 1	69	46	9 13 1	34	- 36	11 7 1	0	- 4	14 1 1	0	7
7 25 1	44	30	9 14 1	0	1	11 8 1	0	- 11	14 2 1	6	- 9
8 1 1	0	7	9 15 1	40	34	11 9 1	13	- 16	14 3 1	17	- 24
8 2 1	0	- 13	9 16 1	0	- 6	11 10 1	11	13	14 4 1	26	- 32
8 3 1	0	- 2	9 17 1	0	6	11 11 1	17	23			
8 4 1	0	8	9 18 1	26	18	11 12 1	12	5			

Kupfers ähnlich der im Aikinit (WICKMAN, 1953) und Wolfsbergit (HOFMANN, 1933a) sein.

Es ist interessant, daß die Punktlage Nr. 5, die den größten Antimonanteil hat, den kleinsten Metall-Schwefel-Abstand (2,45 Å) zeigt. Die mit $\frac{1}{2}$ Pb und $\frac{1}{2}$ Sb besetzten Punktlagen Nr. 1 und Nr. 3 haben kleinste Metall-Schwefel-Abstände von 2,57 bzw. 2,53 Å, während die Pb-Punktlagen Nr. 2 und Nr. 4 solche von 2,89 bzw. 2,83 zeigen. Der Pb-S-Abstand im Bleiglanz ist 2,97 Å, der kleinste Sb-S-Abstand im Antimonit 2,38 Å.

6. Beschreibung der Struktur und kristallechemische Betrachtung

Abb. 5 (Projektion der Struktur in Richtung [001]) zeigt die Koordinationsverhältnisse. Beide Pb haben sieben nächste S-Nachbarn, wie es z. B. auch im Bournonit und Seligmannit (HELLNER und

Tabelle 8. *Atomabstände im Meneghinit in Å*

Punkt- lage	Atom	6	7	8	9	10	11
1	$\frac{1}{2}\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{Sb}$	3,01(2) 2,57(1)	3,53(1)				2,80(2)
2	Pb	2,96(2)		3,12(1)	3,30(1)	2,98(2)	2,89(1)
3	$\frac{1}{2}\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{Sb}$		2,76(2)			2,53(1)	3,08(2) 3,52(1)
4	Pb		2,83(1)	3,31(2)	2,94(2)	3,06(2)	
5	$\frac{1}{4}\text{Pb} + \frac{3}{4}\text{Sb}$	3,50(1)	3,12(2)	2,66(2)	2,45(1)		
6	S	4,13(2) 3,72(2)		3,77(2)		4,15(1)	3,72(2) 4,06(1)
7	S		4,13(2)	4,02(1)	3,78(2)	3,69(2)	4,12(1) 4,01(2)
8	S			4,13(2)	3,72(2) 3,46(1)	4,07(1)	
9	S				4,13(2)	3,93(2) 4,21(1)	
10	S					4,13(2)	3,81(2)
11	S						4,13(2)

LEINEWEBER, 1956a; LEINEWEBER, 1956) und im Jamesonit (NIIZEKI und BUEGER, 1957) gefunden wurde. Die Pb liegen im Meneghinit am Rande großer PbS-Bereiche, was die hohe Koordinationszahl zwanglos erklärt. Die übrigen statistisch besetzten Metallpunktlagen zeigen eine verzerrte oktaedrische Umgebung: drei der sechs S-Nachbarn haben jeweils einen kleineren Abstand und können als in Richtung *c* sich erstreckende (Sb,Pb)S₃-Pyramidenketten gedeutet werden. Diese Ketten fand HOFMANN (1933b) z. B. auch im Antimonit. Sie dürften den nadeligen Habitus der Spießglanze bedingen.

HELLNER (1958) zeigte, daß die bis jetzt strukturell bekannten Spießglanze sich in verschiedener Art vom Bleiglanztyp ableiten lassen. Der Meneghinit hat, wie viele Sb- und Bi-Spießglanze, in der Längs-erstreckung eine Translation von 4,1 Å (bzw. dem 24fachen davon), die dem Pb—Pb-Abstand in Richtung [110] des Bleiglanzes entspricht. Darauf machte zuerst HOFMANN (1935) aufmerksam. Die Struktur des Meneghinit zeigt zusammenhängende Bleiglanzbereiche, die sich in

Richtung c und a erstrecken. Die gute Spaltbarkeit nach (010) ist aus der Struktur verständlich. Die überall zitierte (z. B. HINTZE, 1904) schlechte Spaltbarkeit nach (001) ist aus der Struktur nicht zu erklären. Dazu sei noch bemerkt, daß eine solche Spaltbarkeit von HINTZE (1884) bestritten wird und auch in eigenen Versuchen nicht gefunden werden konnte.

Im Bleiglanz steht zu einer Richtung, die den Pb—Pb-Abstand 4,20 Å enthält, z. B. $[110]$, eine zweite mit dem gleichen Pb—Pb-

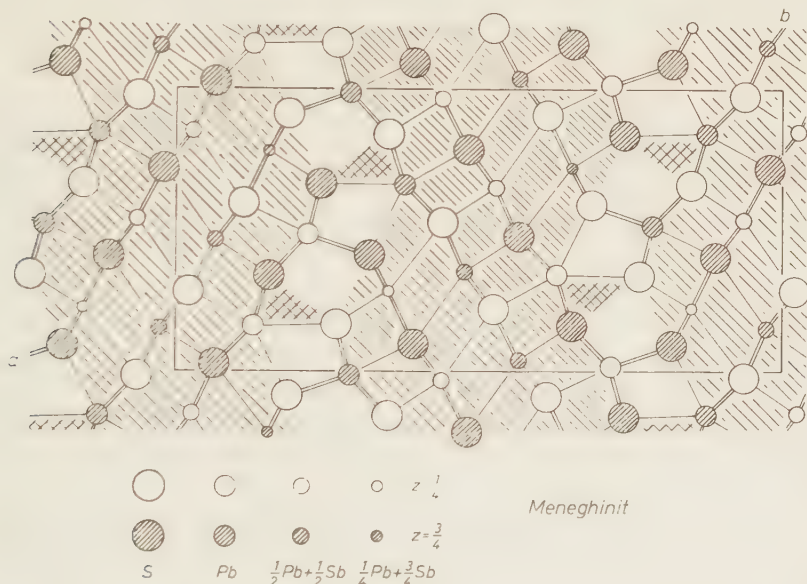


Abb. 5. Struktur von Meneghinit in der Raumgruppe $Pbnm$, projiziert in Richtung $[001]$. Zellinhalt der Pseudozelle $\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$. Die Bleiglanzbereiche sind schraffiert, bedingt bleiglanzzähnliche Bereiche sind gekreuzt schraffiert

Abstand. $[\bar{1}10]$, senkrecht. Das ist auch im Meneghinit der Fall. Senkrecht zu $[001]$ liegt die Flächennormale der Flächenschar (120) mit $d_{240} = 4,128$ Å. Dieser Netzebenenabstand ist identisch mit $d_{001} = 4,128$ Å $\sim c$ der Pseudozelle. In Abb. 5 erkennt man, daß die Metall-Schwefel-Bindungen der ungestörten Bleiglanzbereiche ungefähr parallel und senkrecht zu (120) verlaufen. So lassen sich über d_{240} also auch die a und b -Gitterkonstanten des Meneghinites vom Bleiglanzgitter ableiten.

In einer strukturellen Einteilung der sulfidischen Erze werden ein Formelfaktor f_1^0 und ein Strukturkriterium StK definiert (HELLNER, 1958):

$$f_1^0 = \frac{\sum_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^0}{n_s}$$

n_{Me}^0 = Anzahl aller Me-Atome, welche oktaedrische Lücken besetzen;

n_s = Anzahl der Schwefel-Atome.

$f_1^0 \times 100$ gibt die aus der chemischen Formel mögliche prozentuale Besetzung oktaedrischer Lücken einer dichtesten Kugelpackung von Schwefel.

$$\text{StK} = \frac{V_{\text{PbS}}}{V_E}$$

V_{PbS} = Volumen der Bleiglanzbereiche in der Elementarzelle,

V_E = Volumen der Elementarzelle.

Der Formelfaktor ergibt sich also aus dem Chemismus des Minerals, das Strukturkriterium setzt die Kenntnis der Struktur des Minerals voraus. HELLNER weist darauf hin, daß bei $f_1^0 < 1$ entweder oktaedrische Lücken unbesetzt sind oder einzelne Schwefelpunktlagen aufgespalten sind. Das letztere ist im Meneghinit der Fall, was bei Betrachtung der Umgebung der beiden Bleipunktlagen deutlich wird. Beide haben nämlich sieben nächste Nachbarn. Insgesamt wird durch diese Aufspaltung der Schwefelpunktlagen die ideale (im Meneghinit kubische) dichteste Kugelpackung der S-Atome gestört. Für Meneghinit ist der Formelfaktor $f_1^0 = 0,833$; StK = 0,77.

In Abb. 5 wurden die Bleiglanzbereiche der Struktur schraffiert; Bereiche, die nur bedingt bleiglanzähnlich sind, wurden gekreuzt schraffiert.

Wie erwähnt, wurde die chemische Zusammensetzung des Meneghinit von verschiedenen Autoren verschieden angegeben. SHORT (1940) bemerkte, daß Meneghinit im Anschliff neben anderen Spießglanzen durch positiven mikrochemischen Test auf Kupfer erkannt werden könne. BERRY und MODDLE (1941) bestätigten dies für den Meneghinit verschiedener Fundpunkte. ROBINSON (1948) fand bei der Untersuchung des Systems PbS—Sb₂S₃ keine Meneghinit-Phase. Er deutete diesen Befund damit, daß zu ihrem Aufbau Kupfer notwendig sei.

Mit den neu bestimmten Präzisionsgitterkonstanten wurde die Röntgendichte für verschiedene Zellinhalte berechnet und mit den gemessenen Dichten verglichen (siehe Tab. 9), welche nach HINTZE (1904) von 6,33 bis 6,43 schwanken. BERRY und MODDLE (1941) geben neue gemessene Dichten an: 6,42 nach PEACOCK und 6,40 nach F. G.

Tabelle 9

Vergleich der Röntgendichten für verschiedene Zellinhalte mit gemessenen Dichten

Zellinhalt	Röntgendichte
$4 \times (4\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3)$ (BECHI)	7,63
$4 \times (3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3)$ („Strukturformel“)	6,22
$\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ (BERRY und MODDLE)	6,44
$\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$ (PALACHE)	6,31
gemessene Dichte	
$6,36 \pm 0,01$ (VOM RATH und BERMAN)	
6,42 (PEACOCK)	
6,40 (F. G. SMITH)	

SMITH. Bei DANA (1944) ist die Dichte $6,36 \pm 0,01$ angegeben nach VOM RATH (1867) „checked by BERMAN (priv. comm.) on a crystal from Bottino“. Tab. 9 zeigt, daß die Röntgendichte für den Zellinhalt $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ den Dichtemessungen von PEACOCK und SMITH praktisch entspricht.

Zusammenfassend ist zur Frage der chemischen Formel des Meneghinites zu sagen, daß die von BERRY und MODDLE (1941) vorgeschlagene Formel durch die Strukturbestimmung der Pseudozelle insofern bestätigt wurde, als die Anzahl der Blei-, Antimon- und Schwefelatome entsprechend dieser Formel aufgefunden wurde; auch ergaben sich Hinweise für die x , y -Parameter der Cu-Atome in der wahren Zelle.

Es wurde gezeigt, daß die Raumgruppe der wahren Zelle sich von der Raumgruppe der Pseudozelle unterscheidet. Während die zonalen Auslöschungsgesetze für die Pseudozelle senkrecht zur c -Achse eine b -Gleitspiegelebene und senkrecht zur b -Achse eine n -Gleitspiegelebene ergeben, wurde für die wahre Zelle das „diffraction symbol“ $Pn \dots$ bei gleicher Achsenwahl gefunden. Bei Annahme von Holoedrie würde sich daraus die Raumgruppe $D_{2h}^{13} - Pnmm$ ergeben. Man kann sich leicht vorstellen, daß die b -Gleitspiegelebene der Pseudozelle in der wahren Zelle mit einer vervielfachten c -Translation zur n -Gleitspiegelebene wird. Aber eine m -Ebene senkrecht zur b -Achse ist nach Abb. 5 unmöglich. Deshalb kommt für die wahre Zelle nur die Raumgruppe C_{2v}^7 in der Aufstellung $Pn2_1m$ in Frage.

7. Zusammenfassung

Meneghinit kristallisiert rhombisch. Die starken Reflexe ergeben eine Pseudozelle mit $a = 11,363 \text{ \AA}$, $b = 24,057 \text{ \AA}$, $c = 4,128_2 \text{ \AA}$ und entsprechen der Raumgruppe $D_{2h}^{16} - Pbnm$. Zusätzlich wurden vier

sehr schwache Zwischenschichtlinien gefunden, die auf eine Überstruktur mit a , b und $24 \times c = 99,08 \text{ \AA}$ weisen. Als Raumgruppe dieser wahren Zelle wird $C_{2v}^7 - Pn2_1m$ abgeleitet. Die am Meneghininit beobachteten Flächen erhalten mit den Gitterkonstanten der wahren Zelle vereinfachte Indizes. Ähnliche Fälle einer Vervielfachung von $c \approx 4 \text{ \AA}$ sind in der Gruppe der Spießglanze bekannt (STRUNZ, 1957): z. B. Fizelyit $c = 2 \times 4,36$; Ramdohrit $c = 6 \times 4,29$; Andorit $c = 12 \times 4,26$, Sartorit $c = 20 \times 4,18 \text{ \AA}$.

Die Kristallstruktur des Meneghinits wurde mit Hilfe von dreidimensionalen Patterson- und Fourier-Synthesen der Pseudozelle bestimmt. Die Patterson-Synthesen ließen sich durch Superpositionsmethoden „entziffern“ und die dadurch erhaltene Struktur wurde mit Fourier-Synthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Aus dem Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturaktoren von 678 Reflexen (einschließlich der nicht beobachteten in der Raumgruppe möglichen Reflexe) ergibt sich ein R_1 -Faktor von 0,237. Die Struktur des Meneghinits besteht aus in Richtung a und c zusammenhängenden Bleiglanzbereichen. Die gute Spaltbarkeit nach (010) läßt sich aus der Struktur gut erklären. Die Stellung des Meneghinits in der strukturellen Einteilung der sulfidischen Minerale nach HELLNER (1958) wird erörtert. Die in der Literatur verschieden angegebene chemische Formel des Meneghinits wird auf Grund dieser Strukturbestimmung diskutiert. Die Berechnung der Patterson- und Fourier-Synthesen, die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate und die Abstandsberechnungen wurden mit einem IBM-650-Magnettrommelrechner ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung in apparativer Hinsicht. Besonders durch die Anschaffung elektronischer Rechenmaschinen (IBM 650) wurde die Diskussion der chemischen Formel im Rahmen der Strukturbestimmungsmethoden erst möglich. Herrn Prof. Dr. H. G. F. WINKLER danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch großzügige Bereitstellung apparativer Mittel des Instituts und durch sein förderndes Interesse.

Literatur

- L. V. AZÁROFF (1955), Polarization correction for crystal-monochromatized x-radiation. *Acta Crystallogr.* 8, 701–704.
 L. G. BERRY und D. A. MODDLE (1941), Studies of mineral sulpho-salts: V—Meneghinite from Ontario and Toscana. *Univ. Toronto Studies, Geol.* Ser. No. 46, 5–17.

- L. BORN, E. HELLNER und H. RÖSCH (1959), Programme zur Kristallstrukturbestimmung für den IBM 650-Magnettronnenrechner und die IBM 704-Rechenanlage. *Fortschr. Miner.* **37**, 5.
- A. J. BRADLEY (1935), The absorption factor for the powder and rotation-crystal methods of x-ray crystal analysis. *Proc. Physic. Soc. [London]* **47**, 879—899.
- J. D. DANA (1944), *The System of mineralogy*, ed. 7, vol. 1, by C. PALACHE, H. BERMAN and C. FRONDEL. John Wiley & Sons, New York.
- D. HARKER (1936), The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 . *J. Chem. Physics* **4**, 381—390.
- E. HELLNER (1954), Intensitätsmessungen aus Aufnahmen in der Guinier-Kamera. *Z. Kristallogr.* **106**, 122—145.
- (1956), Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositionsmethoden. *Z. Kristallogr.* **108**, 64—81.
- (1957), Über eine Analog-Maschine zur Berechnung von Strukturfaktoren mit Hilfe von Drehtransformatoren. *Acta Crystallogr.* **10**, 740.
- (1958), A structural scheme for the sulfide minerals. *J. Geology* **66**, 503—525.
- und G. LEINWEBER (1956a), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze I. Zur Struktur des Bournonits, PbCuSbS_3 und Seligmannits, PbCuAsS_3 . *Z. Kristallogr.* **107**, 150—154.
- — (1956b), Zur Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen aus Filmen I. Über ein „linear“ registrierendes Mikrophotometer. *Z. Kristallogr.* **108**, 44—51.
- C. HINTZE (1884), Bemerkungen des Referenten zur Isomorphie des Jordanit und Meneghinits. *Z. Kristallogr.* **9**, 294—296.
- (1904), *Handbuch der Mineralogie*, I. Band, 1. Abteilung. Veit & Comp., Leipzig.
- W. HOFMANN (1933a), Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp ABC_2 . I. Die Struktur von Wolfsbergit CuSbS_2 und Emplektit CuBiS_2 und deren Beziehungen zu der Struktur von Antimonit Sb_2S_3 . *Z. Kristallogr.* **84**, 177—203.
- (1933b), Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe. *Z. Kristallogr.* **86**, 225—245.
- (1935), Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. II. Beitrag zur Kristallchemie der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts. *Z. Kristallogr.* **92**, 174—185.
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1. und 2. Band. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1935.
- International Tables for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, England 1952.
- J. A. KRENNER (1883), Über den Meneghinits von Bottino. *Földtani Közlöny* **13**, 297 [referiert in *Z. Kristallogr.* **8** (1884) 622—624].
- G. LEINWEBER (1956), Struktur-Analyse des Bournonits und Seligmannits mit Hilfe der Superpositions-Methoden. *Z. Kristallogr.* **108**, 161—184.
- H. A. MIERS (1884), On a crystalline form of meneghinite. *Min. Mag.* **5**, 325—331.
- N. NIIZEKI und M. J. BUERGER (1957), The crystal structure of jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$. *Z. Kristallogr.* **109**, 161—183.
- CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL (1938), *Crystallographic*

- studies of sulphosalts: baumhauerite, meneghinite, jordanite, diaphorite, freieslebenite. *Amer. Min.* **23**, 821—836.
- G. VOM RATH (1867), Mineralogische Mitteilungen. *Ann. Physik* **132**, 372—404.
- S. C. ROBINSON (1948), Studies of mineral sulpho-salts: XIV—Artificial sulph-antimonites of lead. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No.* **52**, 54—70.
- M. E. SENKO and D. H. TEMPLETON (1956), Least squares II, operating instructions. Univ. of California Radiation Laboratory, Berkeley, California.
- M. N. SHORT (1940), Microscopic determination of the ore-minerals. *U.S. Geol. Surv., Bull.* **914**.
- H. STRUNZ (1957), Mineralogische Tabellen, 3. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig.
- F. E. WICKMAN (1953), The crystal structure of aikinite, CuPbBiS_3 . *Arkiv Mineralog. Geol.* **1**, 501—507.
- A. ZALKIN und R. E. JONES (1956), Ineor I program for single crystal x-ray diffraction data. Univ. of California Radiation Laboratory, Berkeley and Livermore, California.

The crystal structure of xanthates: I. Arsenious xanthate

By G. CARRAI and G. GOTTARDI

Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa, Italy

With 4 figures

(Received July 5, 1959)

Auszug

Zwei Buerger-Aufnahmen vom Arsen-Xanthat $\text{As}(\text{S-CS-O-C}_2\text{H}_5)_3$ haben es ermöglicht, die früheren röntgenkristallographischen Daten wie folgt zu bestätigen: Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 10,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 102^\circ 40'$. Die Intensitätsmessungen der zwei Aufnahmen haben es gestattet, die Struktur zu bestimmen. An jedes As-Atom sind drei Xanthat-Radikale gebunden; der kleinste As—S-Abstand ist $2,28 \text{ \AA}$, während der Abstand zwischen dem As- und dem nicht gebundenen S-Atom um 30% größer ist. Die Gruppe S—CS—O liegt in einer Ebene. Es folgen einige Betrachtungen über die Abmessungen dieser Gruppe auf Grund des Vergleichs der gefundenen C—S-Abstände mit den C—O-Abständen.

Riassunto

Due spettri Buerger dello xantogenato di arsenico $\text{As}(\text{S-CS-O-C}_2\text{H}_5)_3$ hanno permesso di confermare i precedenti dati roentgeneristallografici, che risultano come segue: gruppo spaziale $R\bar{3}$, $a = 10,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 102^\circ 40'$. La misura delle intensità delle diffrazioni dei due spettri ha dato le basi per la soluzione completa della struttura. Ad ogni atomo di arsenico sono uniti tre radicali xantogenici; la distanza minore As—S è $2,28 \text{ \AA}$, mentre tra l'arsenico e lo zolfo "non legato" la distanza è del 30% maggiore. Il gruppo S—CS—O giace su di un piano. Si svolgono alcune considerazioni sulle dimensioni di questo gruppo, paragonando le distanze trovate tra carbonio e zolfo con quelle che si hanno tra carbonio ed ossigeno nei gruppi carbossilici.

Abstract

Two Buerger photographs of arsenious xanthate, $\text{As}(\text{S-CS-O-C}_2\text{H}_5)_3$, have been used to check the earlier x-ray crystallographic data; they are: Space group $R\bar{3}$, $a = 10.04 \text{ \AA}$, $\alpha = 102^\circ 40'$. The measurement of the diffraction intensities of the two photographs have enabled us to solve the structure. Three xanthic radicals are bound to each As-atom, the lesser distance As—S being

2.28 Å, while the distance between As and the unbound S exceeds this figure by 30%. The S—CS—O group is planar. The paper also contains a few considerations on the dimensions of this group, obtained by comparing C—S distances with the C—O distances in carboxylic groups.

Foreword

This work is a first contribution to a program of research of the Mineralogical Institute of the University of Pisa, which is planned to be devoted to crystal structure determinations in the field of S-substituted carbonic acid and derivatives. At the present time the structure of antimony xanthate is being refined, while first measurements are made on other xanthate crystals.

X-ray crystallography

The morphology of arsenious xanthate, $\text{As}(\text{S-CS-O-C}_2\text{H}_5)_3$, was described by BONATTI¹, who recognized it to be rhombohedral with $c/a = 0.8198$ and $\alpha_{rh} = 103^\circ 02'$.

Its x-ray crystallography was determined by BONATTI and DERENZINI², who found the following values:

$$\begin{array}{ll} a_{hex} = 15.58 \text{ kX} = 15.61 \text{ Å} & a_{rh} = 9.95 \text{ kX} = 9.97 \text{ Å} \\ c_{hex} = 13.07 \text{ kX} = 13.09 \text{ Å} & \alpha_{rh} = 103^\circ 02' . \end{array}$$

Two molecules in the unit cell.

Assuming the presence of a center of symmetry, as suggested by the morphology of the crystals, the above quoted authors proposed as space groups either $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5) or $R\bar{3}$ (C_{3i}^2): they prefer the last one, as the crystals of iron xanthate, homeomorphic with arsenious xanthate, show morphologically a third order rhombohedron: this fact would exclude class $\bar{3}m$ and consequently space group $R\bar{3}m$.

We prepared the arsenious xanthate by acidifying a sodium arsenite and potassium xanthate solution. The precipitate dissolves easily in benzene: fine crystals are obtained by evaporation of such solutions. Practically all crystals exhibit only the first-order rhombohedron faces.

Buerger equator photographs with Mo radiation (Zr-filtered) were prepared around the ternary axis ($\mu = 25^\circ$) and around the edge of the rhombohedron ($\mu = 30^\circ$). In order to obtain these photographs,

¹ S. BONATTI, Sopra alcuni sali metallici dell'acido xantogenico. P. V. Soc. Tosc. Sci. Nat. **37** (1928) 54–58.

² S. BONATTI e T. DERENZINI, Determinazione delle strutture cristalline dei sali dell'acido xantogenico. P. V. Soc. Tosc. Sci. Nat. **47** (1938) 7–16.

plates with an area greater than the cross section of the incident x-ray beam were cut from the crystals, and there were set normal to the precession axis. From these spectra the following constants were measured:

$$\begin{array}{ll} a_{hex} = 15.67 \pm 0.01 \text{ \AA} & a_{rh} = 10.04 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ c_{hex} = 13.04 \pm 0.01 \text{ \AA} & \alpha_{rh} = 102^\circ 40' \end{array}$$

As far as the symmetry is concerned, we have assumed the presence of a symmetry center on the basis of the morphology (as suggested by BONATTI and DERENZINI²) and of the absence of piezoelectric effect (as verified by us). In the rhombohedral reference system, the spectra do not exhibit any systematic extinction; thus, one has to choose between space group $R\bar{3}m$ and $R\bar{3}$. But in the [0001] equator one can readily see that the $hk\bar{i}0$ diffraction has an intensity decidedly different from that of the $kh\bar{i}0$ diffraction, so that there is no doubt that the true space group is $R\bar{3}$.

In what follows rhombohedral (obverse setting) indices and coordinates will be used throughout, if not otherwise clearly stated.

Determination of the structure

Intensities were measured with direct photometry of the negatives. F_o 's were put into an absolute scale by the HARKER³ method. For the solution of the structure we had measured the F_o 's of two reciprocal-lattice planes, the first one normal to the ternary axis, with $F_{hk(\bar{h}+k)}$, the other one containing the reciprocal axes x and y , with F_{hk0} .

The last one, with F_{hk0} , is equivalent to the plane with F_{k0h} , and to the plane with F_{0hk} , so that for the solution of the structure it would be sufficient to use F values of only one reciprocal-lattice plane. This has been done during the refinement, but at the beginning we considered it more profitable to first study the projection along the ternary axis. We may remark that $F_{h\bar{h}0}$, $F_{h0\bar{h}}$ and $F_{0h\bar{h}}$ are present in the reciprocal-lattice plane normal to the ternary axis and in one of the three above mentioned reciprocal lattice planes.

The calculation of the [111] Fourier projection gives no trouble for the determination of the signs, because, there being only two As atoms in the unit cell, these are aligned along [111] at the origin of the projection. So, in this section of the reciprocal lattice, nearly all F 's are positive.

³ D. HARKER, Absolute intensity scale for crystal diffraction data. Am. Mineral. **33** (1948) 764-765.

The first projection, calculated with all F_o 's as positive, was readily interpreted. The following structure factor calculation revealed that three F_o 's had negative signs. The second and final electron-density projection is seen in Fig. 1.

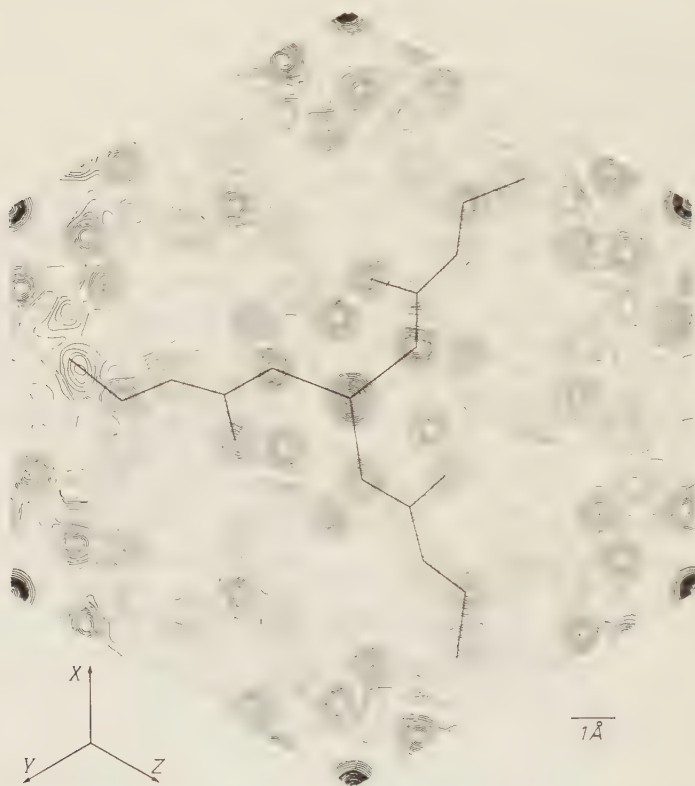


Fig. 1. Electron density of arsenious xanthate projected along $[111]$ (ternary axis). Contours are at intervals of $2 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ except for the arsenic contours, which are at $6 e \cdot \text{\AA}^{-2}$. The zero-electron contour is shown as a broken line. The position of one molecule is indicated

The meaning of the different maxima is quite clear. We wish to point out that, in this projection, not only are two As atoms superimposed (along the ternary axis), but also three $\text{C}_2(\text{CH}_2)$ atoms (along the ternary screw-axes). Moreover O atoms and $\text{C}_3(\text{CH}_3)$ atoms are approximately superimposed. At this stage the residual, after applying an overall temperature factor with $B = 3.2 \text{ \AA}^2$, was $R = 0.164$ for the structure factors with indexes $hk(\overline{h} + \overline{k})$.

This part of the structure determination was carried out with hexagonal axes; thus at this stage we had x_{hex} and y_{hex} coordinates for all atoms, these values being reasonably accurate, except for oxygens and carbons of the methyl groups, which were almost superimposed.

The next step was to obtain z_{hex} for As atoms. This can be done through a [001] Patterson projection, calculated by using the F_o 's measured in the Buerger photograph taken around the edge of rhombohedron. But, of course, we were not interested in the whole projection; a section along [110] of the [001] Patterson projection was sufficient. As a doubtless interpretation of our section was not possible, we adopted

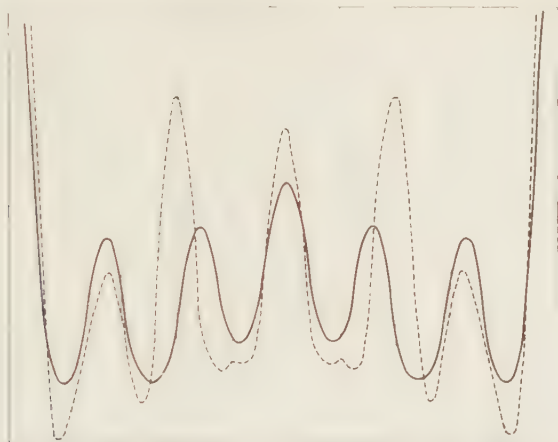


Fig. 2. [110] section of the Patterson projection along [001] of arsenious xanthate (continuous line) and antimony xanthate (dashed line)

the comparison with the analogous section of the isomorphous antimony xanthate. In the two diagrams, obviously similar, only one maximum has to be very different in height, this maximum corresponding to the As—As (Sb—Sb) vector. The two sections are shown in Fig. 2.

It can then be stated, upon examination of the diagram, that the As atoms are located along [111] at alternative distances of $\frac{1}{3} c_{hex}$ and $\frac{2}{3} c_{hex}$. The knowledge of the approximate values of all parameters of the heaviest atoms of the structure permitted us to establish the signs for a number of F_{hk0} 's, sufficient to calculate a first electron-density map. This first map was used principally to eliminate an ambiguity of the S atoms positions. In fact, observing the projection along the ternary axis, it would seem that, knowing z_{hex} of As, and the probable

As—S distance, it is easy to give z_{hex} parameters to S atoms too. This can be done provided one knows whether a S atom is bound to the upper or to the lower As (as there are two As atoms superimposed in projection) and whether the S atom is lower or higher than the As, to which it is bound.

All these doubts were removed by the first [001] Fourier projection. So we had the coordinates not only of As and S, but also of oxygen and two carbons whose positions were not visible in the electron-density map but which were deduced from the [111] map and the common bond lengths.



Fig. 3. Electron density of arsenious xanthate projected along [001] (edge of the rhombohedron). Contours are at intervals of $2 e \cdot \text{\AA}^{-2}$, except for the arsenic contours, which are at $6 e \cdot \text{\AA}^{-2}$. The zero-electron contour is shown as a broken line. The position of one molecule is indicated

Two Fourier projections in the same direction were successively calculated; the second one makes use of all the F_o 's with their proper signs, and is shown in Fig. 3. In this map one can readily see the positions of As, S, and O atoms; one can also note that in positions foreseen for the C atoms, on the basis of the other projection and of bond lengths, there are faint maxima; these last maxima are, however, as great as some ripples.

With parameters so deduced we calculated the structure factors which gave $R = 0.236$.

Refinement

The refinement was carried out only with $F_{h\bar{k}0}$ values by three error syntheses. During the interpretations of these error syntheses the positions chosen for the carbons proved to be correct. In fact, in the first synthesis these positions were between a positive and a negative maxima. With the subsequent correction of parameters the positive and negative maxima disappeared. The decrease of the residual during refinement is due in large part to the carbon displacements effected. This fact proves that we placed the carbon correctly, though they are hardly visible in the electron-density map. The carbon parameter errors, besides, speak for themselves.

After the first error synthesis, the residual sank to 0.215 for parameter changes, and then to 0.197 because a temperature factor smaller than that for other atoms was applied to As atoms. In the successive stage of refinement the residual became 0.156, due only by coordinates changes. After the third error synthesis, the residual became 0.148. At this point the refinement was considered as sufficient, and we calculated the final structure factors also for the reciprocal-lattice plane normal to the ternary axis. The residual for the structure factors of this plane was 0.137, when excluding the $F_{h\bar{h}0}$, already calculated in the other reciprocal-lattice section.

We tried to interpret the last error synthesis also to locate H atoms, but though some maxima were present in the expected places, it was impossible to deduce from these maxima the locations of the hydrogens according to the symmetry of the crystal structure.

F_o 's and F_c 's are collected in Tables 1 and 2. The residual for all structure factors considered is 0.146 for observed reflections; of the 105 non-observed reflections 20% are superior to the minimum observable.

Atomic coordinates (both rhombohedral and hexagonal) are collected in Table 3. In calculating the final F 's, an isotropic temperature factor with $B = 4.2 \text{ \AA}^2$ was applied, except to As atoms for which $B = 3.4 \text{ \AA}^2$ was used.

The error of coordinates was calculated using the original Cruickshank⁴ formula

$$\sigma(x_n) = \frac{\alpha \{\Sigma h^2 |F_{hkl}^2\}^{1/2}}{-2\pi \Sigma h^2 F_{hkl} \cos 2\pi \left(h \frac{x_n}{a} + k \frac{y_n}{b} + l \frac{z_n}{c} \right)},$$

⁴ D. W. J. CRUICKSHANK, The accuracy of electron-density maps in x-ray analysis with special reference to dibenzyl. *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 65–82.

Table 1.

h	k	l	F_o	F_e	h	k	l	F_o	F_e	h	k	l	F_o	F_e	h	k	l	F_o	F_e
0	1	0	0	-67,6	3	3	0	59,7	64,7	5	8	0	12,0	-10,0	8	9	0	< 6,7	3,2
0	2	0	38,0	-36,1	3	4	0	< 4,1	-3,4	5	9	0	19,0	-24,1	8	10	0	< 6,5	-3,7
0	3	0	5,2	-2,1	3	5	0	< 4,9	-8,8	5	10	0	< 6,6	-3,3	8	11	0	13,8	11,4
0	4	0	3,6	-1,2	3	6	0	10,3	8,4	5	11	0	12,2	15,0	8	12	0	< 4,6	-4,6
0	5	0	19,2	-17,8	3	7	0	< 6,1	4,6	5	12	0	< 6,0	-1,6	9	1	0	18,0	-19,5
0	6	0	53,6	49,0	3	8	0	17,1	-13,6	6	1	0	< 4,8	-6,3	9	2	0	< 6,6	1,5
0	7	0	17,4	-12,3	3	9	0	13,7	11,6	6	2	0	40,8	-43,7	9	3	0	18,0	9,8
0	8	0	10,8	-9,5	3	10	0	< 6,1	3,4	6	3	0	20,2	21,8	9	4	0	< 6,5	7,9
0	9	0	15,6	10,5	3	11	0	< 4,8	-3,6	6	4	0	17,5	-18,8	9	5	0	< 5,9	-9,3
0	10	0	< 6,6	-9,4	3	1	0	41,8	33,8	6	5	0	< 6,3	-1,1	9	6	0	< 5,2	-1,3
0	11	0	< 6,5	-3,5	3	2	0	24,9	-28,6	6	6	0	17,5	25,0	9	1	0	11,0	-14,7
0	12	0	< 5,6	2,6	3	3	0	51,8	65,2	6	7	0	< 6,7	-3,7	9	2	0	< 6,2	4,2
1	1	0	0	-93,6	3	4	0	36,9	-39,5	6	8	0	< 6,3	-9,7	9	3	0	14,0	-15,9
1	2	0	26,4	25,7	3	5	0	22,2	-19,5	6	9	0	< 5,2	4,5	9	4	0	< 6,2	-4,5
1	3	0	7,1	7,6	3	6	0	40,7	35,7	6	1	0	23,4	-21,4	9	5	0	14,3	-14,4
1	4	0	54,2	-58,0	3	7	0	6,2	-5,1	6	2	0	< 4,2	0,9	9	6	0	30,9	32,6
1	5	0	63,0	66,0	3	8	0	32,9	-32,1	6	3	0	12,8	9,2	9	7	0	< 6,6	-3,6
1	6	0	40,7	-39,1	3	9	0	11,5	10,5	6	4	0	34,2	-35,2	9	8	0	< 6,7	-7,1
1	7	0	< 5,4	-2,3	3	10	0	< 6,5	-8,3	6	5	0	16,7	-10,2	9	9	0	11,4	15,6
1	8	0	10,1	5,8	3	11	0	6,6	-6,3	6	6	0	35,4	40,7	9	10	0	< 6,1	-6,7
1	9	0	< 6,5	-5,6	3	12	0	16,1	19,8	6	7	0	< 5,8	-5,1	9	11	0	< 5,4	0,9
1	10	0	13,1	-16,5	4	1	0	22,9	-18,9	6	8	0	< 5,9	1,1	9	12	0	9,7	9,2
1	11	0	< 6,2	7,0	4	2	0	51,4	48,8	6	9	0	17,4	18,2	10	1	0	< 6,7	5,3
1	12	0	< 4,6	0,7	4	3	0	8,5	-7,2	6	10	0	9,6	-8,8	10	2	0	14,1	10,1
1	1	0	0	74,4	4	4	0	9,6	6,8	6	11	0	< 6,5	-10,0	10	3	0	7,7	-4,3
1	2	0	0	71,9	4	5	0	5,9	-16,1	6	12	0	< 5,8	1,9	10	4	0	14,4	-12,0
1	3	0	16,2	15,8	4	6	0	< 5,9	-2,2	7	1	0	26,4	-26,4	10	5	0	< 5,0	3,9
1	4	0	8,9	3,0	4	7	0	16,9	-16,5	7	2	0	< 5,8	7,4	10	6	0	< 6,6	0,3
1	5	0	60,5	-63,6	4	8	0	12,7	7,0	7	3	0	10,9	14,7	10	7	0	20,2	-21,2
1	6	0	9,0	-5,0	4	9	0	< 6,5	1,6	7	4	0	12,1	-18,5	10	8	0	< 6,5	-0,3
1	7	0	32,9	37,2	4	10	0	< 5,8	-1,6	7	5	0	13,2	10,8	10	9	0	24,5	20,2
1	8	0	15,1	18,9	4	1	0	25,1	24,3	7	6	0	< 6,7	-2,7	10	10	0	12,2	-9,0
1	9	0	< 6,3	-6,1	4	2	0	19,0	-20,1	7	7	0	< 6,3	-5,9	10	11	0	< 6,6	-6,1
1	10	0	< 6,6	4,6	4	3	0	24,0	-26,9	7	8	0	< 5,2	9,7	10	12	0	10,4	10,0
1	11	0	< 6,5	-1,7	4	4	0	53,5	64,1	7	1	0	26,1	25,7	10	1	0	9,7	-11,5
1	12	0	< 5,9	-6,4	4	5	0	6,4	5,4	7	2	0	9,6	8,7	10	2	0	< 6,1	1,9
2	1	0	13,1	16,9	4	6	0	43,3	-52,6	7	3	0	< 5,0	0,9	10	3	0	< 5,5	4,5
2	2	0	27,6	-23,9	4	7	0	36,8	31,0	7	4	0	10,4	10,4	11	1	0	9,7	11,2
2	3	0	41,2	-37,9	4	8	0	28,9	-27,0	7	5	0	31,5	-36,0	11	2	0	< 5,8	-4,7
2	4	0	42,1	41,8	4	9	0	12,4	9,3	7	6	0	9,1	-7,6	11	3	0	< 4,8	-5,8
2	5	0	< 4,4	5,8	4	10	0	9,0	7,1	7	7	0	< 6,1	-4,8	11	4	0	< 6,6	0,3
2	6	0	17,7	-16,8	4	11	0	< 6,6	-6,3	7	8	0	13,1	14,5	11	5	0	11,7	15,2
2	7	0	22,8	24,3	4	12	0	10,8	-9,9	7	9	0	13,4	-14,8	11	6	0	23,3	-23,5
2	8	0	< 6,2	-3,8	4	13	0	15,9	12,2	7	10	0	14,4	14,5	11	7	0	< 6,7	-2,2
2	9	0	20,0	-17,7	5	1	0	52,0	57,4	7	11	0	< 6,5	-7,1	11	8	0	8,3	-7,1
2	10	0	14,1	21,0	5	2	0	< 4,2	-7,1	7	12	0	< 5,5	-5,0	11	9	0	< 6,6	1,8
2	11	0	< 5,8	-3,2	5	3	0	12,1	-14,3	8	1	0	19,5	24,9	11	10	0	< 6,5	-4,0
2	12	0	41,9	-49,3	5	4	0	< 5,4	7,0	8	2	0	< 6,6	-1,5	11	11	0	< 6,0	7,0
2	1	0	23,9	-14,2	5	5	0	12,3	-9,5	8	3	0	14,3	-16,1	11	12	0	12,1	-11,9
2	2	0	31,4	-28,2	5	6	0	18,9	-16,4	8	4	0	12,7	13,4	12	1	0	< 4,6	6,6
2	3	0	33,1	36,4	5	7	0	24,9	25,8	8	5	0	< 6,5	6,5	12	2	0	< 5,9	-2,9
2	4	0	25,2	24,9	5	8	0	< 6,7	-2,9	8	6	0	< 6,3	-1,1	12	3	0	< 6,0	-3,1
2	5	0	13,4	-13,7	5	9	0	< 5,9	-1,6	8	7	0	< 5,2	0,3	12	4	0	12,6	16,8
2	6	0	39,4	-49,8	5	10	0	< 5,0	-3,7	8	8	0	9,4	-0,1	12	5	0	< 6,1	-8,7
2	7	0	10,4	13,7	5	1	0	50,8	-51,5	8	9	0	8,2	-0,6	12	6	0	< 6,0	-4,2
2	8	0	12,6	17,0	5	2	0	54,5	57,4	8	10	0	12,6	15,5	12	7	0	< 5,7	0,5
2	9	0	< 6,6	0,4	5	3	0	59,0	-67,1	8	11	0	< 5,8	-9,2	12	8	0	< 5,5	0,8
2	10	0	8,1	4,7	5	4	0	< 4,1	-2,4	8	12	0	23,3	25,3	12	9	0	< 4,6	3,9
2	11	0	< 6,0	-4,2	5	5	0	36,9	32,7	8	1	0	14,6	-17,3					
3	1	0	16,9	-3,5	5	6	0	< 5,0	10,1	8	2	0	16,4	-14,2					
3	2	0	28,2	-29,2	5	7	0	< 5,4	-3,9	8	3	0	< 6,5	1,2					

If F_o is 0, the reflection occurred at too small an angle to be measured accurately

Table 2.

Rhombohedral h k l	Hexagonal h k i l	F _o	F _c	Rhombohedral h k l	Hexagonal h k i l	F _o	F _c
1 0 $\bar{1}$	1 1 $\bar{2}$ 0	0	74.4	2 3 $\bar{5}$	$\bar{1}$ 8 $\bar{7}$ 0	12.0	-10.2
2 0 $\bar{2}$	2 2 $\bar{4}$ 0	23.9	-14.2	3 3 $\bar{6}$	0 9 $\bar{9}$ 0	22.5	17.9
3 0 $\bar{3}$	3 3 $\bar{6}$ 0	51.8	65.2	4 3 $\bar{7}$	1 10 $\bar{11}$ 0	35.2	31.8
4 0 $\bar{4}$	4 4 $\bar{8}$ 0	53.5	64.1	5 3 $\bar{8}$	2 11 $\bar{13}$ 0	< 9.5	6.5
5 0 $\bar{5}$	5 5 $\bar{10}$ 0	36.9	32.7	6 3 $\bar{9}$	3 12 $\bar{15}$ 0	< 9.8	0.7
6 0 $\bar{6}$	6 6 $\bar{12}$ 0	35.4	40.7	7 3 $\bar{10}$	4 13 $\bar{17}$ 0	< 9.6	5.8
7 0 $\bar{7}$	7 7 $\bar{14}$ 0	< 6.1	- 4.8	1 4 $\bar{5}$	$\bar{3}$ 9 $\bar{6}$ 0	32.2	29.7
8 0 $\bar{8}$	8 8 $\bar{16}$ 0	< 6.5	1.2	2 4 $\bar{6}$	$\bar{2}$ 10 $\bar{8}$ 0	< 8.8	2.7
9 0 $\bar{9}$	9 9 $\bar{18}$ 0	11.4	15.6	3 4 $\bar{7}$	$\bar{1}$ 11 $\bar{10}$ 0	15.0	12.5
10 0 $\bar{10}$	10 10 $\bar{20}$ 0	< 5.5	4.5	4 4 $\bar{8}$	0 12 $\bar{12}$ 0	< 9.8	8.1
1 1 $\bar{2}$	0 3 $\bar{3}$ 0	0	53.4	5 4 $\bar{9}$	1 13 $\bar{14}$ 0	< 9.8	7.6
2 1 $\bar{3}$	1 4 $\bar{5}$ 0	32.2	28.5	6 4 $\bar{10}$	2 14 $\bar{16}$ 0	< 8.0	- 1.3
3 1 $\bar{4}$	2 5 $\bar{7}$ 0	15.0	18.2	1 5 $\bar{6}$	$\bar{4}$ 11 $\bar{7}$ 0	21.0	23.2
4 1 $\bar{5}$	3 6 $\bar{9}$ 0	57.0	60.2	2 5 $\bar{7}$	$\bar{3}$ 12 $\bar{9}$ 0	30.0	34.2
5 1 $\bar{6}$	4 7 $\bar{11}$ 0	45.7	46.6	3 5 $\bar{8}$	$\bar{2}$ 13 $\bar{11}$ 0	13.5	8.9
6 1 $\bar{7}$	5 8 $\bar{13}$ 0	< 9.0	1.1	4 5 $\bar{9}$	$\bar{1}$ 14 $\bar{13}$ 0	29.2	29.2
7 1 $\bar{8}$	6 9 $\bar{15}$ 0	20.2	17.8	5 5 $\bar{10}$	0 15 $\bar{15}$ 0	27.7	24.6
8 1 $\bar{9}$	7 10 $\bar{17}$ 0	24.0	25.6	1 6 $\bar{7}$	$\bar{5}$ 13 $\bar{8}$ 0	21.0	21.6
9 1 $\bar{10}$	8 11 $\bar{19}$ 0	< 8.5	13.8	2 6 $\bar{8}$	$\bar{4}$ 14 $\bar{10}$ 0	< 9.7	19.6
1 2 $\bar{3}$	$\bar{1}$ 5 $\bar{4}$ 0	23.2	27.2	3 6 $\bar{9}$	$\bar{3}$ 15 $\bar{12}$ 0	24.0	25.0
2 2 $\bar{4}$	0 6 $\bar{6}$ 0	35.2	31.1	4 6 $\bar{10}$	$\bar{2}$ 16 $\bar{14}$ 0	22.5	18.0
3 2 $\bar{5}$	1 7 $\bar{8}$ 0	49.5	51.9	1 7 $\bar{8}$	$\bar{6}$ 15 $\bar{9}$ 0	20.2	17.1
4 2 $\bar{6}$	2 8 $\bar{10}$ 0	51.0	54.5	2 7 $\bar{9}$	$\bar{5}$ 16 $\bar{11}$ 0	12.7	9.8
5 2 $\bar{7}$	3 9 $\bar{12}$ 0	30.7	36.3	3 7 $\bar{10}$	$\bar{4}$ 17 $\bar{13}$ 0	12.7	11.6
6 2 $\bar{8}$	4 10 $\bar{14}$ 0	22.5	- 4.1	1 8 $\bar{9}$	$\bar{7}$ 17 $\bar{10}$ 0	< 9.8	- 0.7
7 2 $\bar{9}$	5 11 $\bar{16}$ 0	20.2	21.1	2 8 $\bar{10}$	$\bar{6}$ 18 $\bar{12}$ 0	15.7	15.7
8 2 $\bar{10}$	6 12 $\bar{18}$ 0	25.5	22.8	1 9 $\bar{10}$	$\bar{8}$ 19 $\bar{11}$ 0	< 8.5	6.1
1 3 $\bar{4}$	$\bar{2}$ 7 $\bar{5}$ 0	58.5	78.3				

If F_o is 0, the reflection occurred at too small an angle to be measured accurately

Table 3

	Rhombohedral			Hexagonal		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
As	0.328	0.328	0.328	0.000	0.000	0.328
S ₁	0.369	0.178	0.145	0.138	0.086	0.231
S ₂	0.544	0.479	0.210	0.133	0.201	0.411
O	0.567	0.258	0.046	0.277	0.244	0.290
C ₁	0.500	0.305	0.136	0.186	0.178	0.314
C ₂	0.684	0.351	0.018	0.333	0.333	0.351
C ₃	0.747	0.265	0.921	0.436	0.390	0.311

where the summation is extended to all F_{hkl} 's used in structure determination. We thought it best to re-state the formula in its complete form, as another expression of the same quantity is now fashionable, though less practical, clear, and correct.

In calculating the upper summation, unobserved reflections have been taken into account only when the calculated structure factor was superior to the minimum observable reflection, in this case considering

as observed half the value of the minimum observable. The errors so obtained are: 0.004 Å for As, 0.011 Å for S_1 and S_2 , 0.034 Å for O, 0.065 Å for C_1 , 0.035 Å for $C_2(CH_2)$, 0.061 Å for $C_3(CH_3)$.

From these errors we deduced the uncertainty of interatomic distances; this uncertainty must be reduced by a factor $1/\sqrt{3}$ for each distance repeated three times in the unit cell. Interatomic distances and bond angles with their errors are reported in Table 4.

Table 4. *Interatomic distances and bond angles*

As— S_1	2.28 ± 0.007 Å
As . . . S_2	2.94 ± 0.007 Å
S_1 — C_1	1.66 ± 0.04 Å
S_2 — C_1	1.65 ± 0.04 Å
O— C_1	1.31 ± 0.04 Å
O— C_2	1.45 ± 0.03 Å
C_2 — C_3	1.49 ± 0.04 Å
S_1 —As— S_1'	$92^\circ \pm 0.5^\circ$
As— S_1 — C_1	$92^\circ \pm 1^\circ$
S_1 — C_1 — S_2	$129.5^\circ \pm 3^\circ$
S_1 — C_1 —O	$112.5^\circ \pm 3^\circ$
S_2 — C_1 —O	$112.5^\circ \pm 3^\circ$
C_1 —O— C_2	$122.5^\circ \pm 4^\circ$
O— C_2 — C_3	$110^\circ \pm 4^\circ$

Description of the structure and discussion of results

A schematic view of the atom assemblage in the xanthic radical is seen in Fig. 4. Three of such groups are bonded to each As atom. Two molecules $As(S-CS-O-C_2H_5)_3$ are superimposed along [111] and rotated

60° . Each As is surrounded by three "bound" S_1 's at 2.28 ± 0.01 Å and by three "unbound" S_2 's at 2.94 ± 0.01 Å. The six S atoms form a kind of distorted octahedron around the As. The As—S bond distance has not been measured with a similar precision until now; SUTTON⁵ presents an accurate weighted mean of literature data, his result being 2.24 ± 0.01 Å. The sum of PAULING's⁶ covalent radii gives 2.25 Å. These data permit us to affirm with a minimum probability of error that this distance, in the case of arsenious xanthate, is a little greater than the "theoretical" bond length. The angle S_1 —As— S_1' (92°) seems to be smaller than that of As_2S_3 (105°) (ITO and MORIMOTO⁷) and that of As_2S_2 (102°) (ITO, MORIMOTO and SADANAGA⁸). These bond lengths and angle variations are, of course, very easy to

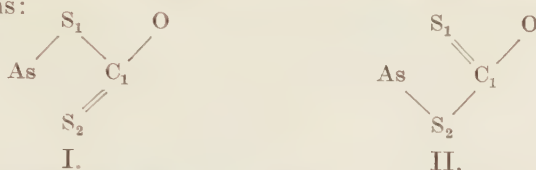
⁵ L. E. SUTTON (Scientific editor), Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. London 1958, p. S 3—S 19.

⁶ L. PAULING, The nature of chemical bond. Ithaca 1948, p. 164.

⁷ T. ITO, X-ray studies on polymorphism. Tokyo 1950, p. 177—186.

⁸ T. ITO, N. MORIMOTO and R. SADANAGA, The crystal structure of realgar. Acta Crystallogr. 5 (1952) 775—782.

explain when one bears in mind the possibility of resonance between the two forms:



Obviously the first form would be predominant. The distance $\text{As} \dots \text{S}_2$ is 2.94 Å, therefore, about 30% greater than the bond distance. The attractive force between $\text{As} \dots \text{S}_2$ causes the increase in $\text{As}-\text{S}_1$ distance and the closing of the $\text{S}_1-\text{As}-\text{S}_1'$ angle.

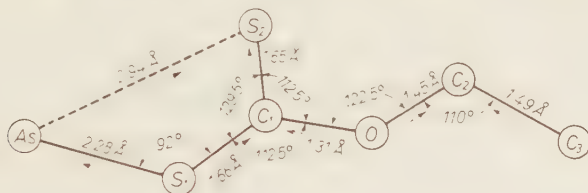


Fig. 4. Part of the lower arsenious xanthate molecule projected along the ternary axis. The arrows along the bond directions point towards the higher ones of the joined atoms

The above-mentioned resonance could be proved if the error in interatomic distances C_1-S_1 and C_1-S_2 were not larger than 0.01 Å. Unfortunately the error is greater because of the difficulty in localizing an atom as light as C between two heavier atoms such as S. The distance C_1-S_1 is 1.66 ± 0.04 Å; C_1-S_2 is 1.65 ± 0.04 Å. The fact that the two distances are nearly equal is not as surprising as it appears. As the structure of no similar compounds is known, we have collected some data from which one can foresee the possible distances. This has been done in Table 5.

No comment is necessary to illustrate why the authors believe that, in a thiocarboxylic acid, the longer bond must be as great as 1.73 Å, the shorter one, 1.60 Å.

In the specific case of arsenious xanthate we have to consider the fact that very probably some resonance is present between the two $\text{As}-\text{S}_1$ and $\text{As} \dots \text{S}_2$ bonds, so that in this particular case the two bonds could be as great as 1.72 Å and 1.61 Å, in accordance with the experimental results.

The $\text{O}-\text{C}_1$ distance is 1.31 ± 0.04 Å; the longer bond of the carboxylic group is normally 1.36 ± 0.01 Å (see Table 5); the difference can't be considered as significant.

Table 5.

	Distance Å C—O		Distance Å C—S
In ethers etc.	1.43 ± 0.01	In tioethers etc.	1.81 ± 0.01
Single bond, after PAULING ⁶	1.43	Single bond, after PAULING ⁶	1.81
In heterocyclic (furan)	1.371 ± 0.016	In heterocyclic (thiofuran)	1.73 ± 0.01
Longer bond in carboxylic acids and esters	1.36 ± 0.01	Longer bond in thiocarboxylic acids and esters	1.73
Shorter bond in carboxylic acid and esters	1.23 ± 0.01	Shorter bond in thiocarboxylic acids and esters	1.605
Double bond, after PAULING ⁶	1.215	Double bond, after PAULING ⁶	1.605

All experimental data from SUTTON⁵

The C₁-atom is 0.055 Å from the plane S₁ · S₂ · O. Since the error in C₁ coordinates is 0.065 Å, the S₁—CS₂—O group can be assumed as planar.

The bond length of O—C₂ is 1.45 ± 0.03 Å, which agrees with SUTTON's⁵ mean (1.43 ± 0.01 Å). The same can be said for the C₂—C₃ distance, which was found to be 1.49 ± 0.04 Å, which again agrees with SUTTON's⁵ mean (1.541 ± 0.001 Å).

We should like to point out that this crystallographic study has increase our knowledge of thiocarbonic acids for which there has been no crystal-structure publication to date. As for xanthic acid, the picture should be clear in detail upon completion of studies on other salts whose xanthic radical is bound to atoms heavier and lighter than arsenic. In all probability we shall also proceed to a least-square refinement of this structure as soon as the new electronic calculator of the University of Pisa has been completed.

Acknowledgements

This research was supported by Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma. We would like to express our gratitude to Dr. LAURA GOTTARDI, whose help with calculations of syntheses and structure factors brought this work to its speedy conclusion; to Mrs. CLARA BARSOTTI for her kind revision of the English text; and to Prof. STEFANO BONATTI for his helpful criticism of the manuscript.

Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze

VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$

Von G. WEITZ und E. HELLNER

Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. September 1958)

Abstract

The crystal structure of cosalite has been determined by three-dimensional Patterson- and Fourier-syntheses in $D_{2h}^{16}-Pbm$. The parameter refinement was performed by the method of least squares. As with other complex sulphide ores („Spießglanze“) the structure of cosalite can be derived from the galena type. The distribution of Pb and Bi and the statistical disposal of Cu or Fe are discussed.

Auszug

Die Kristallstruktur des Cosalits wurde über dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen in der Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pbm$ bestimmt. Die Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Struktur des Cosalits läßt sich wie die anderer Spießglanze vom PbS-Gitter ableiten. Die Verteilung von Pb und Bi und die statistische Besetzung von Cu und Fe werden diskutiert.

Während der Untersuchungen über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze ermittelte BERRY (1939) auch die Gitterkonstanten, die möglichen Raumgruppen und die chemische Formel des Cosalits. Chemische Analysen des Cosalits zeigen, daß es sich um ein Blei-Wismutsulfid der Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ handelt.

Die Analyse von verschiedenen Fundpunkten [Colorado, Alaska, North Carolina (USA), Ontario (Kanada), Rezbanya (Ungarn), Nordmarken (Schweden) usw.] ergaben wechselnde Gehalte an Ag, Cu und Fe. Aus der Dichte berechnete BERRY acht Formeleinheiten $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ für die Elementarzelle des Cosalits. Danach ist die röntgenographisch bestimmte Dichte $d_{\text{röntg.}} = 7,14$. Die von WALKER (1921) gemessene Dichte war 6,76. Eine bessere Annäherung der gemessenen an die

röntgenographische Dichte, nämlich $d_{\text{röntg.}} = 6,88$, erzielte BERRY mit dem Formel-Vorschlag $\text{Pb}_{14}\text{Cu}_2\text{Bi}_{16}\text{S}_{40}$.

Für die röntgenographischen Untersuchungen am Cosalit stand eine Stufe von Nordmarken (Schweden) aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts, Marburg/Lahn, zur Verfügung. Wie aus der Analyse von SJÖGREN (1878) hervorgeht, zeichnet sich der Cosalit aus Nordmarken durch einen sehr geringen Fe-Gehalt aus. Cu wurde in der Analyse nicht gefunden. Deshalb wurde die Formel $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ für die Strukturbestimmung gewählt.

Experimenteller Teil und Rechenmethoden

Die röntgenographischen Aufnahmen des Cosalits (Laue-, Schwenk-, Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen) zeigen rhombische Symmetrie und die gleichen systematischen Auslöschungen, wie sie bereits BERRY (1939) fand:

$$0kl \text{ nur mit } k = 2n$$

$$h0l \text{ nur mit } h + l = 2n.$$

Diese Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppen $D_{2h}^{16}-Pbnm$ und C_{2v}^9-Pbn2 .

Die Gitterkonstanten des Cosalits wurden in einer mit Quarzaufnahmen geeichten Guinier-Kamera ($\varnothing = 114,6 \text{ mm}$) neu bestimmt; der Quarzmonochromator erlaubte die Einstellung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Ein einseitig beschichteter Röntgenfilm wurde für diese Aufnahmen verwendet. In Tab. 1 sind die Gitterkonstanten von BERRY (1939) den eigenen gemessenen gegenübergestellt.

Tabelle 1

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
BERRY	19,07	23,87	4,055 Å
WEITZ und HELLNER	19,101	23,913	4,061 Å

Die Intensitäten des Cosalits wurden aus Filmen entnommen, die über Weissenberg-Aufnahmen (Kamera-Durchmesser 57,3 mm) mit quarzreflektierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erhalten wurden. Gemessen wurden die Intensitäten mit einem registrierenden Mikrophotometer (HELLNER und LEINWEBER, 1956), wobei ein mit dem Film zusammen entwickelter Stufenkeil als Eichskala diente.

Obwohl eine sehr dünne Kristallnadel ($\varnothing \approx 0,052 \text{ mm}$) zur Untersuchung verwendet wurde, mußte eine Absorptionskorrektur

$A(\vartheta)$ der Intensitäten vorgenommen werden. Für diesen Cosalit-Kristall war $\mu \cdot r = 2.9$. Der relative Absorptionsfaktor für zylindrische Kristalle wurde BRADLEY (1935) entnommen.

Als Rechenhilfen standen eine Analog-Rechenmaschine für Strukturaktoren (HELINER, 1957) und ein Magnettrommelrechner IBM 650 zur Verfügung. Auf letzterem wurden Patterson- und Fourier-Synthesen und die Atomabstände berechnet sowie die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe eines Programmes von SENKO und TEMPLETON durchgeführt.

Für die Berechnung eines Patterson-Schnittes waren $1\frac{3}{4}$ Stunden Rechenzeit, für die Berechnung eines Fourier-Schnittes $2\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich. Eine Iteration mit dem „least square“-Programm für 18 unabhängige Atome mit 1095 Reflexen dauerte 4 Stunden.

Strukturbestimmung

Da beim Cosalit die auftretenden Reflexe und die Intensitätsabfolge der 0., 2., 4., etc. und der 1., 3. etc. Schicht gleich sind, kann in der Raumgruppe $D_{2h}^{16} - Pbnm$ nicht die 8-zählige, sondern nur die 4-zählige Punktlage mit $xy\frac{1}{4}$ besetzt werden. Somit reduziert sich die

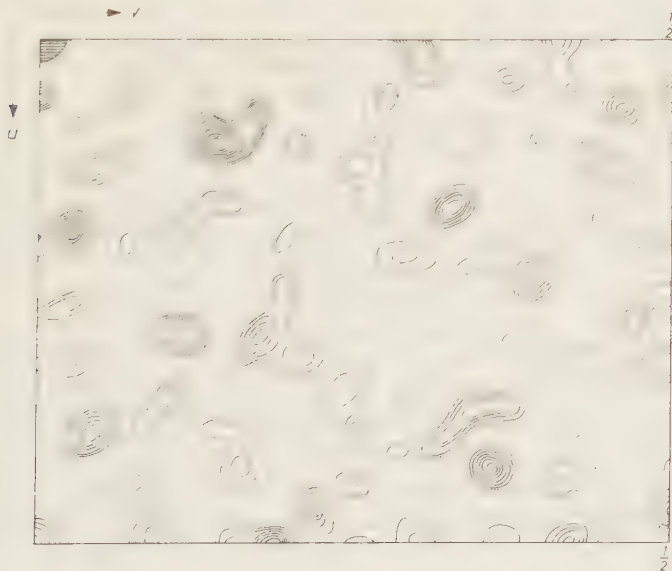


Abb. 1. Patterson-Projektion $P(uv)$. Die punktierte Linie gibt die Höhe 0, die ausgezogenen Linien geben die Höhen in einem relativen Maßstab an. Das Nullpunktsmaximum ist durch Kreuzgitterung dargestellt

Ermittlung der dreidimensionalen Patterson-Synthese auf die Berechnung der Patterson-Schnitte in $w = 0$ und $w = 1/2$. In Abb. 1 ist die Patterson-Projektion $P(uv)$ wiedergegeben.

Mit Hilfe der Superpositionsmethode wurden die Patterson-Synthesen gedeutet. Für die Superposition sind $2r_i$ -Vektoren besonders geeignet (HELLNER, 1956). In der Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pbnm$ mit zwei Gleitebenen, die senkrecht auf den Patterson-Schnitten stehen, lassen sich die Parameter dieser $2r_i$ -Vektoren leicht auffinden (EULER und HELLNER, 1958).

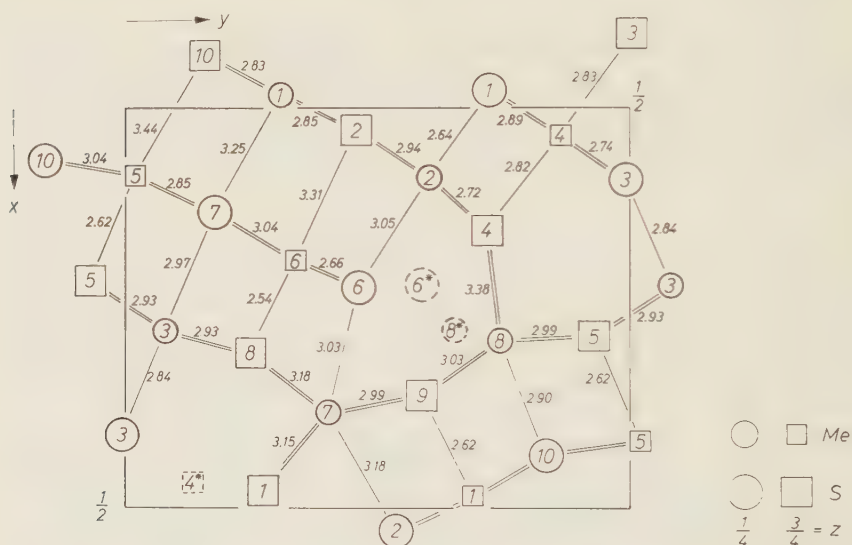


Abb. 2. Idealisiertes Strukturbild mit Angabe der Atom-Nummern. Die Zahlen an den Verbindungslinien Metall-Schwefel geben deren Abstände wieder. Die Atome 4* und 8* waren anstelle der Atome 4 und 8 bei dem ersten Strukturvorschlag diskutiert worden.

Aus den Superpositionen, die auf die $2r_i$ -Maxima ausgeführt wurden, konnten sieben von den acht gesuchten Metallpunktlagen des Cosalits ermittelt werden. Für das Metallatom 4* (Tab. 2 und Abb. 2) ließen sich keine Maxima finden, die der Punktlage 4(c) genügten. Die x -, y -Parameter des Metallatoms 8* waren nicht eindeutig den Superpositionen zu entnehmen. Bei einigen Superpositionen ergaben sich die Metallparameter $x = 0,270$, $y = 0,327$, bei anderen Superpositionen $x = 0,290$, $y = 0,372$.

Für eine erste Fourier-Projektion wurden die Vorzeichen der F -Werte mit Hilfe der sieben Punktlagen berechnet, wobei für das

Tabelle 2. Übersicht über die Veränderung der Parameter im Laufe der Strukturbestimmung des Cosalits

Metall	Aus der Superposition			Aus der dritten Fourier-Projektion			Aus den Fourier-Schnitten nach der zweiten Iteration			Aus der letzten Iteration			Temperaturfaktor der letzten Iteration
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
1	—	0,020	0,152	—	0,017	1/4	—	0,017	1/4	—	0,018	1/4	0,505
2	—	0,082	0,304	—	0,090	1/4	—	0,092	1/4	—	0,093	1/4	0,614
3	—	0,278	0,034	—	0,279	1/4	—	0,274	1/4	—	0,274	1/4	1,200
4	—	—	—	—	0,468	—	—	0,035	3/4	—	0,035	3/4	1,973
5	—	0,082	0,016	—	0,089	3/4	—	0,091	3/4	—	0,091	3/4	0,909
6	—	0,180	0,178	—	0,189	3/4	—	0,188	3/4	—	0,186	3/4	0,557
7	—	0,378	0,194	—	0,382	1/4	—	0,383	1/4	—	0,383	1/4	1,749
8	—	0,270	0,327	—	0,291	1/4	—	0,293	1/4	—	0,293	1/4	1,613
	—	0,290	0,370	—	0,372	1/4	—	—	—	—	—	—	—

Schwefel	Aus Abstandsüberlegungen			Aus			Aus			Aus			Temperaturfaktor der letzten Iteration
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
1	0,488	0,155	3/4	0,472	0,141	3/4	0,476	0,138	3/4	0,476	0,138	3/4	—, 0,009
2	0,064	0,216	3/4	0,031	0,227	3/4	0,029	0,230	3/4	0,029	0,230	3/4	0,227
3	0,412	—, 0,006	1/4	0,412	0,002	1/4	0,413	—, 0,002	1/4	0,413	—, 0,002	1/4	0,879
4	0,158	0,400	3/4	0,151	0,362	3/4	0,152	0,361	3/4	0,152	0,361	3/4	0,218
5	0,310	0,458	3/4	0,287	0,457	3/4	0,285	0,465	3/4	0,285	0,465	3/4	1,187
6	0,218	0,278	1/4	0,224	0,296	1/4*	0,228	0,235	1/4	0,228	0,235	1/4	1,491
7	0,144	0,088	1/4	0,139	0,087	1/4	0,131	0,088	1/4	0,131	0,088	1/4	1,095
8	0,338	0,116	3/4	0,306	0,124	3/4	0,306	0,125	3/4	0,306	0,125	3/4	0,504
9	0,370	0,288	3/4	0,358	0,296	3/4	0,360	0,296	3/4	0,360	0,296	3/4	—, 0,043
10	0,476	0,430	1/4	0,467	0,416	1/4	0,434	0,418	1/4	0,434	0,418	1/4	0,970

* Erscheint nicht als Maximum, da abnorm hoher Temperaturfaktor nach der zweiten Iteration für dieses S-Atom berechnet wurde.

Metallatom 8* die Parameter $x = 0,270$, $y = 0,327$ eingesetzt wurden. Dieser Fourier-Synthese konnte ein Maximum bei $x = 0,469$, $y = 0,068$ für das Metallatom 4* entnommen werden; allerdings war dieses Maximum kleiner als das der anderen Metallatome.

Die Vorzeichen, die sich mit diesen acht Metallpunktlagen berechnen ließen, wurden für die Ermittlung der zweiten Fourier-Projektion verwendet. Das Maximum des Metallatoms 4* mit $x = 0,468$, $y = 0,068$ erreichte nun die Höhe der anderen Metallatome, jedoch erschien das Maximum 8* mit halber Höhe, und gleichzeitig trat neben diesem ein ebenso hohes Maximum mit den Koordinaten $x = 0,290$, $y = 0,372$ auf, welche den endgültigen Parametern des Metallatoms 8 sehr nahe kommen. Unter Verwendung der Parameter des Metallatoms 8 mit $x = 0,290$, $y = 0,372$ wurde eine dritte Fourier-Projektion gerechnet. Die Parameter, die sich aus dieser Fourier-Projektion ergaben, sind in Tab. 2 enthalten. An der Stelle des Metallatoms 8* trat in dieser Fourier-Projektion kein Maximum mehr auf.

Da die Schwefelatome weder durch die Superposition noch durch die Fourier-Projektionen ermittelt werden konnten, wurden sie nach geometrischen Gesichtspunkten in das Metallgerüst eingebaut.

Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS)

Zur Verfeinerung der Parameter lag ein Programm von SENKO und TEMPLETON (1956) für den IBM-Magnettrommelrechner Typ 650 vor. Dieses Programm arbeitet nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS) mit unabhängigen isotropen Temperaturfaktoren für jede unabhängige Punktlage. Unter Verwendung aller gemessenen $hk0$ - und hkl -Intensitäten einschließlich der unbeobachteten F -Werte wurden zunächst zwei Iterationen gerechnet, wobei die durch die dritte Fourier-Synthese bereits verfeinerten Metallparameter und die aus Abstandsüberlegungen ermittelten S-Parameter eingesetzt wurden. Dabei erniedrigte sich der Faktor $R_1 = \Sigma |F_{beob} - |F_{ber}|| / \Sigma F_{beob}$ von 0,47 für die Ausgangsparameter auf 0,44 nach der zweiten Iteration. Für das Metallatom 4* und das S-Atom 6* (Tab. 2) errechneten sich abnorm hohe Temperaturfaktoren von $B \sim 3,0$, während die Temperaturfaktoren der übrigen Atome bei $B = 0,2$ bis 0,8 lagen. Aus den beiden hohen Temperaturfaktoren wurde geschlossen, daß die Koordinaten beider Atome falsch waren. Um Hinweise für die wahren

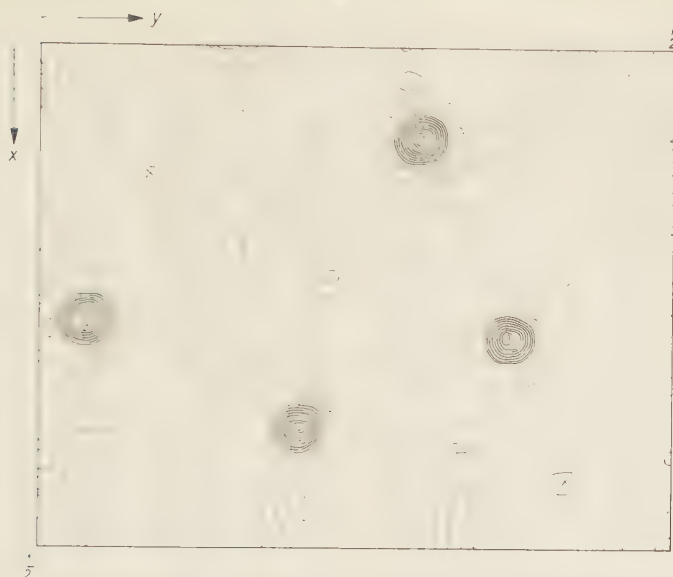


Abb. 3a. Fourier-Schnitt $q(xy \frac{1}{4})$. Die punktierten Linien geben die Höhe 0, die ausgezogenen Linien geben die Höhen in einem relativen Maßstab an. Gestrichelte Linien geben die negativen Höhen im gleichen relativen Maßstab an. Die Maxima, die den Schwefelpunktlagen entsprechen, sind mit einem \times versehen.

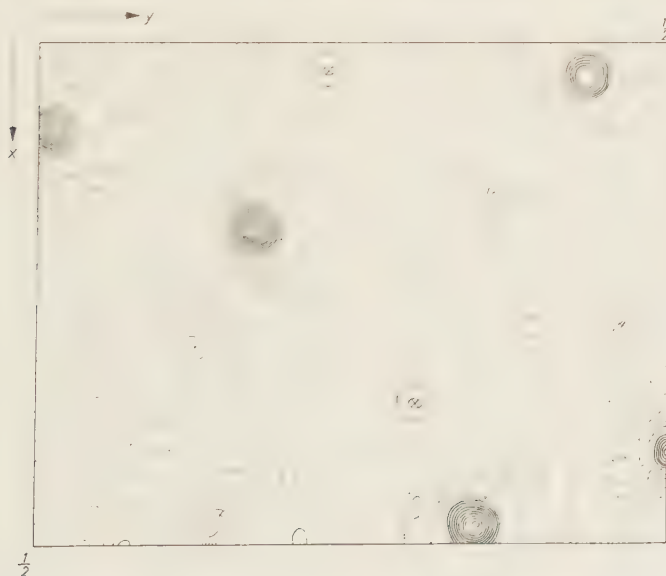


Abb. 3b. Fourier-Schnitt $q(xy \frac{3}{4})$. Erklärung der Höhenschichtlinien wie in Abb. 3a

Tabelle 3

h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}
2	0	0	-	19,8	2	10	0	42,5	32,6	4	18	0	39,1	47,3	6	27	0	79,8	102,3
4	0	0	42,3	36,0	2	11	0	58,2	52,0	4	19	0	-	2,2	6	28	0	12,5	21,0
6	0	0	90,5	- 61,8	2	12	0	160,4	133,0	4	20	0	59,3	- 64,0	7	1	0	22,7	- 17,1
8	0	0	-	2,7	2	13	0	139,7	-123,9	4	21	0	26,0	- 31,2	7	2	0	74,7	68,5
10	0	0	252,6	204,2	2	14	0	214,2	181,4	4	22	0	10,8	26,5	7	3	0	-	5,6
12	0	0	69,8	- 54,7	2	15	0	-	5,9	4	23	0	-	7,2	7	4	0	113,9	137,8
14	0	0	64,0	- 46,2	2	16	0	-	1,0	4	24	0	22,7	- 24,4	7	5	0	24,4	34,9
16	0	0	146,4	-120,3	2	17	0	73,9	- 71,3	4	25	0	-	10,5	7	6	0	34,4	49,6
18	0	0	87,6	- 78,9	2	18	0	-	4,8	4	26	0	62,3	66,1	7	7	0	56,3	- 64,4
20	0	0	60,2	- 37,7	2	19	0	80,5	- 70,1	4	27	0	47,6	- 70,2	7	8	0	55,8	14,8
22	0	0	53,4	51,5	2	20	0	90,4	98,0	4	28	0	28,8	19,7	7	9	0	72,6	-102,8
0	2	0	-	- 7,7	2	21	0	47,5	- 37,4	5	1	0	19,9	4,2	7	10	0	48,0	62,0
0	4	0	-	- 3,7	2	22	0	149,2	-101,2	5	2	0	88,1	113,4	7	11	0	-	- 16,5
0	6	0	139,0	177,5	2	23	0	77,3	- 82,7	5	3	0	239,4	-354,3	7	12	0	61,4	- 83,6
0	8	0	63,1	- 78,8	2	24	0	190,9	-109,6	5	4	0	38,1	- 39,0	7	13	0	31,2	- 27,4
0	10	0	-	11,0	2	25	0	-	2,3	5	5	0	99,9	107,5	7	14	0	-	16,4
0	12	0	62,7	- 69,0	2	26	0	38,8	39,7	5	6	0	9,8	- 4,1	7	15	0	48,4	- 58,3
0	14	0	84,7	94,4	2	27	0	-	- 19,5	5	7	0	-	- 7,9	7	16	0	62,4	84,8
0	16	0	27,4	36,5	2	28	0	21,7	- 23,6	5	8	0	33,9	- 40,2	7	17	0	61,8	- 80,6
0	18	0	-	- 5,3	3	1	0	44,6	- 54,3	5	9	0	61,4	- 9,3	7	18	0	27,4	- 26,1
0	20	0	46,6	25,6	3	2	0	61,4	73,5	5	10	0	117,2	-124,2	7	19	0	65,4	63,5
0	22	0	50,3	- 49,2	3	3	0	-	- 15,5	5	11	0	10,8	2,1	7	20	0	68,5	71,8
0	24	0	84,3	90,1	3	4	0	-	- 13,2	5	12	0	26,4	- 55,4	7	21	0	56,3	61,1
0	26	0	33,9	28,9	3	5	0	74,2	73,5	5	13	0	54,2	- 47,2	7	22	0	34,2	33,8
0	28	0	35,0	- 38,6	3	6	0	94,7	110,0	5	14	0	-	- 5,3	7	23	0	50,7	- 55,1
0	30	0	73,0	74,0	3	7	0	-	7,4	5	15	0	-	14,7	7	24	0	20,9	- 18,7
1	1	0	-	18,0	3	8	0	59,8	40,7	5	16	0	39,4	44,9	7	25	0	53,9	64,2
1	2	0	-	- 9,3	3	9	0	34,4	26,5	5	17	0	39,8	- 34,9	7	26	0	-	2,6
1	3	0	-	7,7	3	10	0	130,2	-139,6	5	18	0	-	19,2	7	27	0	38,8	50,5
1	4	0	-	4,7	3	11	0	74,0	- 65,4	5	19	0	26,7	24,4	7	28	0	32,5	50,7
1	5	0	-	- 8,9	3	12	0	45,0	- 41,8	5	20	0	74,9	74,9	8	1	0	-	1,1
1	6	0	134,6	-156,0	3	13	0	-	1,7	5	21	0	36,7	- 44,3	8	2	0	42,3	- 42,0
1	7	0	193,7	232,9	3	14	0	45,0	- 44,0	5	22	0	-	- 12,9	8	3	0	154,7	-142,5
1	8	0	73,3	- 73,2	3	15	0	- 7,1	- 29,2	5	23	0	24,7	- 24,4	8	4	0	71,1	61,3
1	9	0	-	- 1,0	3	16	0	87,6	- 73,0	5	24	0	31,7	- 43,0	8	5	0	87,6	-109,7
1	10	0	24,4	21,5	3	17	0	146,8	-135,1	5	25	0	65,4	65,5	8	6	0	10,8	- 27,2
1	11	0	34,7	34,4	3	18	0	73,3	- 68,5	5	26	0	-	- 1,0	8	7	0	37,0	46,1
1	12	0	39,7	- 43,0	3	19	0	81,6	82,3	5	27	0	30,4	- 62,8	8	8	0	26,0	- 27,1
1	13	0	175,5	124,4	3	20	0	81,1	- 64,9	5	28	0	34,2	- 37,4	8	9	0	26,4	- 36,1
1	14	0	109,3	-102,2	3	21	0	68,3	68,3	6	1	0	21,7	- 3,8	8	10	0	-	5,1
1	15	0	168,3	-151,8	3	22	0	-	1,0	6	2	0	100,8	- 40,8	8	11	0	-	31,2
1	16	0	61,0	80,8	3	23	0	31,8	- 58,3	6	3	0	12,6	150,2	8	12	0	54,8	- 71,6
1	17	0	27,4	31,8	3	24	0	- 7,1	- 91,0	6	4	0	165,3	-200,3	8	13	0	68,4	97,7
1	18	0	39,8	39,5	3	25	0	7,1	58,9	6	5	0	47,6	- 82,8	8	14	0	48,0	63,2
1	19	0	-	13,5	3	26	0	14,3	- 31,4	6	6	0	-	2,4	8	15	0	62,6	103,0
1	20	0	11,7	- 23,7	3	27	0	34,4	47,6	6	7	0	25,5	- 25,4	8	16	0	55,6	- 95,1
1	21	0	-	- 9,0	3	28	0	-	- 5,5	6	8	0	-	- 9,8	8	17	0	38,5	38,2
1	22	0	25,1	38,8	3	29	0	41,1	- 58,2	6	9	0	161,1	191,7	8	18	0	38,4	- 44,8
1	23	0	34,4	38,0	4	1	0	18,9	- 28,0	6	10	0	157,2	-160,8	8	19	0	26,4	- 25,5
1	24	0	42,5	- 60,7	4	2	0	74,0	98,9	6	11	0	70,6	69,9	8	20	0	121,5	113,5
1	25	0	-	4,1	4	3	0	88,7	-104,6	6	12	0	80,5	90,9	8	21	0	130,1	138,3
1	26	0	18,9	- 18,4	4	4	0	31,7	-129,0	6	13	0	12,5	3,6	8	22	0	32,7	- 40,4
1	27	0	-	10,1	4	5	0	112,0	-144,5	6	14	0	-	- 12,4	8	23	0	56,8	56,3
1	28	0	-	- 7,6	4	6	0	44,3	- 47,4	6	15	0	-	- 20,2	8	24	0	19,9	- 17,8
1	29	0	56,8	- 80,4	4	7	0	-	8,0	6	16	0	40,1	- 53,4	8	25	0	-	- 4,8
1	30	0	80,5	- 91,1	4	8	0	35,6	26,6	6	17	0	-	11,0	8	26	0	38,8	48,0
2	1	0	-	- 9,5	4	9	0	44,3	- 44,6	6	18	0	54,6	57,5	8	27	0	60,2	80,9
2	2	0	-	- 12,8	4	10	0	81,6	-273,5	6	19	0	71,3	- 89,8	9	1	0	-	3,5
2	3	0	-	- 6,0	4	11	0	171,8	-146,7	6	20	0	70,6	- 68,6	9	2	0	56,1	46,3
2	4	0	26,0	23,1	4	12	0	12,5	14,2	6	21	0	61,8	- 51,0	9	3	0	-	17,9
2	5	0	-	- 7,7	4	13	0	131,4	104,6	6	22	0	24,0	- 20,0	9	4	0	-	24,0
2	6	0	-	- 6,0	4	14	0	62,0	- 56,3	6	23	0	-	5,6	9	5	0	129,0	-118,8
2	7	0	95,8	- 84,1	4	15	0	39,4	37,1	6	24	0	21,3	- 19,6	9	6	0	-	- 4,0
2	8	0	50,8	- 51,8	4	16	0	55,5	- 48,3	6	25	0	-	- 1,6	9	7	0	116,4	132,2
2	9	0	41,1	45,8	4	17	0	124,7	-123,4	6	26	0	35,0	- 42,0	9	8	0	117,2	136,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
9	0	0	-	25,0	11	23	0	51,8	52,7	14	15	0	-	-16,5	17	14	0	47,0	39,0
9	10	0	79,2	-109,5	11	24	0	35,8	-51,6	14	16	0	24,0	-21,9	17	15	0	-	7,4
9	11	0	-	-15,7	11	25	0	33,3	-29,5	14	17	0	135,2	-143,6	17	16	0	-	2,4
9	12	0	27,8	-43,7	12	1	0	27,1	-25,3	14	18	0	30,9	-40,4	17	17	0	17,2	19,8
9	13	0	82,9	113,5	12	2	0	-	6,4	14	19	0	30,2	-26,4	17	18	0	79,8	-79,3
9	14	0	108,5	133,7	12	3	0	38,5	-31,6	14	20	0	-	7,1	17	19	0	32,2	-27,6
9	15	0	-	-20,5	12	4	0	80,5	72,0	14	21	0	45,0	-56,1	18	1	0	57,8	50,0
9	16	0	-	-22,2	12	5	0	131,0	-104,0	14	22	0	49,4	46,4	18	2	0	-	9,7
9	17	0	38,4	69,1	12	6	0	138,7	111,4	14	23	0	18,9	-27,4	18	3	0	-	2,4
9	18	0	37,8	36,5	12	7	0	142,5	-116,7	14	24	0	25,5	28,8	18	4	0	43,6	31,3
9	19	0	36,1	-26,6	12	8	0	28,2	25,3	15	1	0	116,4	91,1	18	5	0	49,7	39,7
9	20	0	118,4	124,2	12	9	0	47,6	49,3	15	2	0	179,7	135,5	18	6	0	69,8	-54,1
9	21	0	11,8	-19,6	12	10	0	39,7	57,3	15	3	0	63,1	-55,8	18	7	0	94,6	65,6
9	22	0	32,7	14,3	12	11	0	27,8	-32,0	15	4	0	208,8	-174,4	18	8	0	9,8	-13,5
9	23	0	41,8	-37,8	12	12	0	91,5	99,5	15	5	0	27,4	-20,2	18	9	0	23,6	-21,3
9	24	0	32,7	33,6	12	13	0	38,5	-61,5	15	6	0	27,1	-13,4	18	10	0	32,2	-20,7
9	25	0	33,6	-41,8	12	14	0	-	-7,6	15	7	0	78,0	-69,3	18	11	0	21,7	10,5
9	26	0	27,5	-18,4	12	15	0	59,9	75,5	15	8	0	-	1,1	18	12	0	105,7	-81,0
9	27	0	31,7	19,7	12	16	0	-	-10,0	15	9	0	70,6	-65,2	18	13	0	63,8	-38,0
10	1	0	212,2	174,2	12	17	0	-	-15,9	15	10	0	53,1	-45,9	18	14	0	78,5	-45,5
10	2	0	69,4	-63,6	12	18	0	-	1,0	15	11	0	36,7	-23,9	18	15	0	105,7	76,4
10	3	0	-	-13,9	12	19	0	23,1	-33,4	15	12	0	-	9,3	18	16	0	65,5	-54,5
10	4	0	-	-5,8	12	20	0	48,8	69,1	15	13	0	56,6	-68,1	18	17	0	21,3	25,2
10	5	0	117,7	-84,3	12	21	0	34,7	39,4	15	14	0	34,2	-27,1	18	18	0	28,2	-24,3
10	6	0	159,4	113,4	12	22	0	-	11,0	15	15	0	47,0	48,8	18	19	0	66,5	-62,4
10	7	0	144,7	106,4	12	23	0	-	3,8	15	16	0	-	17,7	19	1	0	-	7,6
10	8	0	32,8	42,4	12	24	0	29,5	-36,8	15	17	0	29,9	-20,6	19	2	0	40,1	-37,1
10	9	0	38,4	38,4	12	25	0	30,9	-39,3	15	18	0	45,0	-47,1	19	3	0	47,6	57,7
10	10	0	68,4	81,3	13	1	0	12,5	-1,0	15	19	0	18,3	-19,4	19	4	0	-	1,0
10	11	0	62,6	86,8	13	2	0	27,4	17,7	15	20	0	36,7	33,8	19	5	0	73,3	-65,9
10	12	0	27,8	-25,2	13	3	0	39,4	21,9	15	21	0	-	-6,8	19	6	0	104,7	-102,0
10	13	0	-	-4,3	13	4	0	48,3	-38,9	15	22	0	29,5	-33,9	19	7	0	-	-1,0
10	14	0	-	-1,7	13	5	0	-	-6,0	16	1	0	38,8	49,7	19	8	0	69,1	75,1
10	15	0	-	-14,1	13	6	0	69,3	63,1	16	2	0	67,4	-93,4	19	9	0	36,7	34,3
10	16	0	32,4	33,2	13	7	0	70,6	-69,9	16	3	0	27,1	39,9	19	10	0	28,5	-15,2
10	17	0	32,8	-17,9	13	8	0	-	-8,5	16	4	0	58,0	-64,1	19	11	0	53,1	-53,5
10	18	0	-	-1,6	13	9	0	67,6	62,5	16	5	0	70,0	-94,9	19	12	0	-	-6,7
10	19	0	30,3	-31,9	13	10	0	66,9	-75,7	16	6	0	-	-6,2	19	13	0	40,4	-43,6
10	20	0	24,3	17,7	13	11	0	-	6,3	16	7	0	46,3	-33,4	19	14	0	135,5	138,7
10	21	0	32,2	34,7	13	12	0	27,1	-34,9	16	8	0	37,3	-27,3	19	15	0	61,1	60,2
10	22	0	-	-1,4	13	13	0	46,7	64,0	16	9	0	44,6	43,2	19	16	0	24,4	-22,5
10	23	0	43,9	-51,8	13	14	0	-	-19,9	16	10	0	-	2,3	19	17	0	17,8	5,4
10	24	0	43,1	62,8	13	15	0	81,1	104,4	16	11	0	79,8	-65,8	19	18	0	29,5	42,9
10	25	0	38,5	43,3	13	16	0	-	10,7	16	12	0	73,3	55,5	20	1	0	146,8	139,2
11	1	0	172,4	133,5	13	17	0	24,4	-29,1	16	13	0	-	-17,4	20	2	0	9,8	-14,7
11	2	0	34,4	34,4	13	18	0	92,0	-123,7	16	14	0	58,2	-52,3	20	3	0	30,9	20,6
11	3	0	43,6	71,7	13	19	0	21,7	32,6	16	15	0	-	8,5	20	4	0	20,9	-12,5
11	4	0	37,0	-1,7	13	20	0	8,9	-16,8	16	16	0	64,7	-52,8	20	5	0	56,1	-30,8
11	5	0	36,5	31,8	13	21	0	26,7	-30,6	16	17	0	19,3	7,8	20	6	0	28,8	12,7
11	6	0	106,5	-84,1	13	22	0	45,0	53,0	16	18	0	44,2	43,0	20	7	0	81,6	76,4
11	7	0	80,6	77,1	13	23	0	66,8	-76,9	16	19	0	28,5	31,3	20	8	0	45,0	37,9
11	8	0	43,9	73,8	13	24	0	78,5	-107,9	16	20	0	57,3	-54,2	20	9	0	-	-15,3
11	9	0	160,4	-113,0	14	1	0	21,7	-34,1	16	21	0	12,5	6,5	20	10	0	81,6	68,8
11	10	0	-	-9,8	14	2	0	75,0	55,3	17	1	0	46,3	-37,7	20	11	0	7,6	-4,1
11	11	0	-	-1,0	14	3	0	79,2	61,6	17	2	0	26,4	-19,3	20	12	0	22,7	-8,9
11	12	0	39,8	-52,5	14	4	0	27,8	-26,6	17	3	0	37,5	-37,6	20	13	0	21,3	11,0
11	13	0	54,9	65,4	14	5	0	50,0	-44,0	17	4	0	37,3	28,9	20	14	0	24,4	13,0
11	14	0	-	-1,0	14	6	0	27,8	-11,5	17	5	0	36,7	-29,5	20	15	0	43,6	34,9
11	15	0	47,2	-69,3	14	7	0	74,0	50,8	17	6	0	-	6,5	20	16	0	66,7	70,8
11	16	0	-	-8,2	14	8	0	120,0	97,5	17	7	0	71,3	-59,9	21	1	0	-	10,2
11	17	0	44,7	55,4	14	9	0	67,6	64,4	17	8	0	25,5	44,9	21	2	0	76,8	60,9
11	18	0	25,1	30,8	14	10	0	38,4	-27,3	17	9	0	95,8	-79,8	21	3	0	42,9	34,0
11	19	0	24,0	35,5	14	11	0	163,5	-157,5	17	10	0	59,4	49,0	21	4	0	18,9	-11,4
11	20	0	23,6	23,6	14	12	0	59,9	-63,4	17	11	0	66,2	48,6	21	5	0	48,4	46,3
11	21	0	37,8	-46,2	14	13	0	58,0	61,5	17	12	0	39,7	-29,8	21	6	0	31,2	-22,8
11	22	0	19,9	21,6	14	14	0	36,1	-33,3	17	13	0	-	14,4	21	7	0	-	-2,4

Tabelle 3 (Fortsetzung)

h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}
21	8	0	84,7	84,0	1	13	1	-	- 5,1	3	21	1	-	9,7	5	24	1	61,4	- 66,3
21	9	0	-	2,9	1	14	1	-	- 1,7	3	22	1	52,6	46,9	6	1	1	34,0	- 46,6
21	10	0	41,5	40,7	1	15	1	-	- 1,0	3	23	1	44,0	36,6	6	2	1	26,5	- 40,8
21	11	0	37,8	39,7	1	16	1	-	- 1,0	3	24	1	20,6	- 21,4	6	3	1	36,4	46,5
21	12	0	-	- 1,0	1	17	1	65,7	54,9	3	25	1	62,4	- 62,9	6	4	1	16,6	27,2
21	13	0	27,8	24,2	1	18	1	109,6	77,5	3	26	1	16,6	23,2	6	5	1	-	22,1
21	14	0	44,3	51,5	1	19	1	170,4	140,2	3	27	1	12,0	- 11,8	6	6	1	-	- 2,8
21	15	0	45,5	- 17,5	1	20	1	57,4	- 51,0	3	28	1	12,5	14,5	6	7	1	60,8	93,6
22	1	0	-	- 10,6	1	21	1	23,8	- 27,0	3	29	1	12,0	- 19,6	6	8	1	-	- 5,3
22	2	0	40,1	42,8	1	22	1	-	- 11,6	4	1	0	19,6	14,0	6	9	1	199,8	-146,2
22	3	0	23,1	27,9	1	23	1	18,1	20,4	4	2	1	34,0	- 76,0	6	10	1	-	4,6
22	4	0	100,9	88,3	1	24	1	53,7	- 51,7	4	3	1	36,5	- 55,0	6	11	1	-	12,7
22	5	0	-	14,1	1	25	1	76,4	71,2	4	4	1	60,4	- 43,8	6	12	1	13,4	- 16,9
22	6	0	39,8	42,9	1	26	1	59,9	- 64,9	4	5	1	34,9	52,9	6	13	1	54,7	27,6
22	7	0	25,5	- 20,7	1	27	1	60,2	- 57,9	4	6	1	59,6	- 43,2	6	14	1	17,9	- 19,2
22	8	0	53,1	- 52,6	1	28	1	22,8	29,9	4	7	1	77,6	110,6	6	15	1	262,5	-280,6
22	9	0	-	4,0	1	29	1	17,4	36,2	4	8	1	156,2	-151,1	6	16	1	26,5	-157,7
22	10	0	46,2	48,1	2	1	1	58,9	93,4	4	9	1	211,9	207,5	6	17	1	20,5	- 15,4
22	11	0	53,4	- 49,4	2	2	1	75,7	-138,9	4	10	1	56,4	54,8	6	18	1	-	- 3,0
22	12	0	53,4	25,7	2	3	1	35,5	- 52,0	4	11	1	-	- 13,4	6	19	1	15,4	21,7
23	1	0	-	- 2,5	2	4	1	51,3	73,6	4	12	1	-	7,7	6	20	1	71,0	- 77,3
23	2	0	29,9	- 31,4	2	5	1	191,4	313,9	4	13	1	-	- 7,8	6	21	1	48,7	55,8
23	3	0	41,1	47,6	2	6	1	101,2	154,9	4	14	1	82,6	- 64,5	6	22	1	124,5	-150,0
23	4	0	71,9	- 78,5	2	7	1	32,1	- 31,5	4	15	1	169,7	124,8	6	23	1	62,2	41,5
23	5	0	-	- 11,0	2	8	1	37,4	- 33,8	4	16	1	14,8	24,1	6	24	1	59,4	56,1
23	6	0	-	13,6	2	9	1	37,4	34,7	4	17	1	39,3	- 74,2	6	25	1	-	2,1
23	7	0	24,4	26,1	2	10	1	128,8	116,0	4	18	1	-	12,7	6	26	1	40,1	- 49,4
23	8	0	53,4	- 62,8	2	11	1	110,4	101,3	4	19	1	-	11,4	6	27	1	61,1	62,2
23	9	0	42,5	59,5	2	12	1	109,8	96,4	4	20	1	13,4	- 17,6	6	28	1	49,4	- 56,1
23	10	0	-	2,9	2	13	1	55,5	- 41,3	4	21	1	55,2	- 48,7	7	1	1	75,2	- 83,9
1	0	1	31,8	- 84,0	2	14	1	-	- 6,8	4	22	1	90,0	- 76,0	7	2	1	94,3	-127,1
3	0	1	55,7	80,4	2	15	1	34,3	20,3	4	23	1	56,6	- 47,6	7	3	1	162,7	-155,5
5	0	1	14,8	23,4	2	16	1	-	5,3	4	24	1	64,7	76,4	7	4	1	26,0	- 36,8
7	0	1	203,6	279,2	2	17	1	66,7	- 48,9	4	25	1	54,9	44,1	7	5	1	31,8	41,8
9	0	1	82,6	79,8	2	18	1	78,9	- 64,5	4	26	1	-	- 14,4	7	6	1	51,1	51,3
11	0	1	5,9	16,7	2	19	1	117,7	95,9	4	27	1	32,3	- 24,3	7	7	1	31,0	- 38,3
13	0	1	158,9	150,9	2	20	1	130,7	-108,1	4	28	1	61,1	- 78,9	7	8	1	107,9	-197,7
15	0	1	-	4,0	2	21	1	-	10,9	4	29	1	69,8	- 88,5	7	9	1	48,3	-120,5
17	0	1	121,0	- 110,7	2	22	1	42,2	38,3	5	1	1	66,7	68,9	7	10	1	58,6	- 43,9
19	0	1	65,7	- 63,3	2	23	1	12,5	- 17,7	5	2	1	-	17,4	7	11	1	28,7	51,7
21	0	1	13,4	- 9,1	2	24	1	20,6	23,2	5	3	1	49,0	7,5	7	12	1	54,4	- 38,0
23	0	1	38,6	37,4	2	25	1	66,0	59,8	5	4	1	-	- 2,6	7	13	1	41,7	- 41,6
0	2	1	-	- 6,4	2	26	1	17,4	8,9	5	5	1	-	1,0	7	14	1	14,8	23,2
0	4	1	65,7	-132,7	2	27	1	32,4	- 38,7	5	6	1	23,6	- 34,6	7	15	1	14,3	- 11,5
0	6	1	82,2	-135,4	2	28	1	39,0	43,4	5	7	1	24,4	32,4	7	16	1	29,1	- 26,6
0	8	1	-	- 7,2	2	29	1	32,3	35,9	5	8	1	-	- 13,4	7	17	1	25,1	25,9
0	10	1	14,8	36,3	3	1	1	78,9	-140,4	5	9	1	62,4	- 64,4	7	18	1	-	1,9
0	12	1	160,1	169,2	3	2	1	137,9	208,1	5	10	1	-	2,3	7	19	1	19,6	- 33,3
0	14	1	-	- 7,9	3	3	1	-	- 1,0	5	11	1	-	- 1,1	7	20	1	29,6	26,6
0	16	1	-	9,5	3	4	1	-	5,0	5	12	1	56,9	56,5	7	21	1	26,5	23,3
0	18	1	260,2	207,8	3	5	1	131,1	187,6	5	13	1	33,4	- 26,4	7	22	1	80,0	- 57,6
0	20	1	-	- 1,0	3	6	1	-	- 3,3	5	14	1	138,3	106,8	7	23	1	-	11,2
0	22	1	-	- 3,2	3	7	1	79,7	- 92,3	5	15	1	203,1	-172,3	7	24	1	18,4	21,8
0	24	1	110,4	103,6	3	8	1	135,2	139,4	5	16	1	-	2,9	7	25	1	46,1	- 17,9
0	26	1	79,6	85,4	3	9	1	118,4	-108,4	5	17	1	14,8	16,1	7	26	1	8,5	14,3
1	1	1	-	3,8	3	10	1	177,4	-149,1	5	18	1	14,3	18,0	7	27	1	43,4	- 18,0
1	2	1	7,7	17,1	3	11	1	-	1,2	5	19	1	-	- 1,8	8	1	1	98,4	-155,5
1	3	1	51,8	67,1	3	12	1	15,5	17,7	5	20	1	13,4	17,3	8	2	1	124,4	-179,7
1	4	1	5,9	- 14,5	3	13	1	19,4	- 26,1	5	21	1	123,5	-111,2	8	3	1	86,9	-145,6
1	5	1	94,3	149,3	3	14	1	-	11,5	5	22	1	85,2	- 67,7	8	4	1	77,2	117,1
1	6	1	72,3	88,5	3	15	1	13,9	- 12,0	5	23	1	43,7	- 41,3	8	5	1	95,3	-138,5
1	7	1	-	- 1,0	3	16	1	25,1	17,7	5	24	1	61,4	- 57,3	8	6	1	26,3	- 33,7
1	8	1	-	3,4	3	17	1	86,6	66,7	5	25	1	-	6,1	8	7	1	75,2	106,1
1	9	1	7,7	- 15,5	3	18	1	76,1	57,4	5	26	1	-	- 3,6	8	8	1	43,2	- 39,1
1	10	1	14,8	- 28,7	3	19	1	-	7,8	5	27	1	27,4	- 24,4	8	9	1	-	9,7
1	12	1	178,8	202,6	3	20	1	44,9	- 48,9	5	28	1	-	- 5,7	8	10	1	-	- 1,0

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$h\ k\ l$	F_{beob}	F_{ber}	$h\ k\ l$	F_{beob}	F_{ber}	$h\ k\ l$	F_{beob}	F_{ber}	$h\ k\ l$	F_{beob}	F_{ber}
8 11 1	42,8	- 55,9	10 25 1	65,3	65,3	13 13 1	27,6	28,8	16 9 1	52,9	- 37,1
8 12 1	-	- 11,8	10 26 1	54,2	57,9	13 14 1	19,1	29,3	16 10 1	100,0	- 84,9
8 13 1	87,3	6,2	11 1 1	63,7	- 54,5	13 15 1	-	- 4,4	16 11 1	56,2	42,6
8 14 1	14,3	- 12,4	11 2 1	48,7	38,7	13 16 1	12,5	- 22,7	16 12 1	80,0	- 65,3
8 15 1	103,8	- 90,7	11 3 1	48,7	- 42,0	13 17 1	12,5	- 8,6	16 13 1	109,3	94,5
8 16 1	-	- 1,0	11 4 1	20,0	- 22,2	13 18 1	66,6	58,4	16 14 1	36,2	33,4
8 17 1	-	- 2,6	11 5 1	56,8	- 55,4	13 19 1	62,4	- 61,3	16 15 1	35,2	- 20,1
8 18 1	19,6	27,5	11 6 1	14,3	20,1	13 20 1	38,2	- 45,9	16 16 1	110,4	- 117,8
8 19 1	13,0	- 20,6	11 7 1	14,3	- 20,5	13 21 1	-	- 36,6	16 17 1	-	- 3,8
8 20 1	11,6	- 34,2	11 8 1	20,3	- 37,0	13 22 1	11,4	13,0	16 18 1	-	- 1,4
8 21 1	7,1	- 48,2	11 9 1	14,3	22,6	13 23 1	40,5	45,3	16 19 1	41,0	47,2
8 22 1	64,4	78,7	11 10 1	80,4	- 103,6	13 24 1	23,0	24,6	16 20 1	20,0	- 14,4
8 23 1	-	- 10,0	11 11 1	14,8	- 18,4	13 25 1	-	- 3,2	16 21 1	17,4	9,2
8 24 1	-	- 1,1	11 12 1	110,4	133,7	14 1 1	146,1	125,5	17 1 1	86,3	59,6
8 25 1	-	- 31,7	12 1 1	128,8	139,5	14 2 1	-	- 5,4	17 2 1	97,5	- 63,1
8 26 1	72,7	- 88,4	13 1 1	-	- 3,9	14 3 1	52,9	35,3	17 3 1	97,5	- 71,6
8 27 1	41,3	- 16,7	13 12 1	37,7	42,9	14 4 1	88,3	53,9	17 4 1	42,3	- 35,3
8 28 1	11,6	- 34,2	13 13 1	44,9	- 43,7	14 5 1	54,4	35,4	17 5 1	36,2	- 20,8
8 29 1	-	- 1,2	13 14 1	-	- 1,0	14 6 1	64,8	- 37,6	17 6 1	107,0	91,1
8 30 1	73,7	- 106,5	13 15 1	50,6	43,1	14 7 1	94,0	74,7	17 7 1	109,3	87,4
8 31 1	56,3	- 7,3	13 16 1	118,6	116,2	14 8 1	85,2	- 69,4	17 8 1	50,6	- 34,2
8 32 1	42,7	- 54,7	13 17 1	-	- 1,9	14 9 1	13,4	29,1	17 9 1	95,7	- 78,4
8 33 1	-	- 3,3	13 18 1	-	- 15,4	14 10 1	-	- 8,4	17 10 1	58,9	- 47,1
8 34 1	-	- 13,2	13 19 1	-	- 13,4	14 11 1	-	- 6,8	17 11 1	39,1	31,5
8 35 1	33,5	37,7	13 20 1	49,4	52,8	14 12 1	58,4	- 48,3	17 12 1	23,6	- 10,6
8 36 1	41,5	- 51,5	13 21 1	47,6	- 56,4	14 13 1	-	- 4,9	17 13 1	-	- 11,7
8 37 1	106,9	124,4	13 22 1	70,2	85,3	14 14 1	57,0	- 52,3	17 14 1	49,6	- 42,6
8 38 1	71,1	- 74,2	13 23 1	36,4	40,8	14 15 1	25,6	29,8	17 15 1	-	- 11,5
8 39 1	67,4	- 52,6	13 24 1	40,5	30,5	14 16 1	67,1	37,5	17 16 1	37,5	- 43,4
8 40 1	68,4	99,2	13 25 1	40,5	29,7	14 17 1	36,2	- 47,3	17 17 1	62,2	- 79,4
8 41 1	72,9	- 46,2	13 26 1	130,0	- 157,1	14 18 1	45,9	38,1	17 18 1	7,7	12,9
8 42 1	59,1	69,8	13 27 1	-	- 9,9	14 19 1	14,3	42,2	17 19 1	93,0	- 108,0
8 43 1	-	- 3,1	13 28 1	91,7	119,3	14 20 1	44,4	39,4	17 20 1	20,3	22,6
8 44 1	59,0	- 94,5	13 29 1	130,7	185,8	14 21 1	47,0	32,6	17 21 1	31,8	16,0
8 45 1	-	- 15,7	13 30 1	45,6	43,7	14 22 1	-	- 3,1	18 1 1	69,4	45,7
8 46 1	84,5	70,9	13 31 1	45,8	- 37,1	14 23 1	38,2	- 38,0	18 2 1	57,9	- 45,4
8 47 1	-	- 2,5	13 32 1	-	- 4,7	15 1 1	61,4	16,7	18 3 1	100,0	- 91,1
8 48 1	94,4	- 59,6	13 33 1	45,7	- 42,1	15 2 1	5,9	- 2,6	18 4 1	49,9	40,5
8 49 1	-	- 18,4	13 34 1	91,7	97,5	15 3 1	58,3	- 60,6	18 5 1	50,8	- 45,6
8 50 1	94,4	- 48,8	13 35 1	62,4	57,0	15 4 1	58,1	27,2	18 6 1	86,3	- 70,1
8 51 1	58,4	63,2	13 36 1	82,6	85,9	15 5 1	126,7	- 106,6	18 7 1	57,3	38,9
8 52 1	59,4	74,1	13 37 1	-	- 5,6	15 6 1	34,9	21,6	18 8 1	41,8	- 28,0
8 53 1	12,5	- 20,1	13 38 1	-	- 9,3	15 7 1	46,8	- 28,3	18 9 1	100,9	- 83,8
8 54 1	84,6	119,7	13 39 1	84,4	78,7	15 8 1	60,1	51,5	18 10 1	72,8	- 59,4
8 55 1	13,4	- 6,6	13 40 1	-	- 7,0	15 9 1	43,7	- 29,5	18 11 1	83,7	- 62,2
8 56 1	27,4	- 17,1	13 41 1	-	- 21,2	15 10 1	13,4	9,6	18 12 1	62,9	- 56,3
8 57 1	27,4	27,7	13 42 1	51,5	44,5	15 11 1	42,7	28,2	18 13 1	29,3	21,6
8 58 1	13,9	17,7	13 43 1	61,2	47,4	15 12 1	41,5	23,6	18 14 1	18,7	14,1
8 59 1	33,8	- 24,1	13 44 1	-	- 17,3	15 13 1	-	- 9,3	18 15 1	39,7	- 34,6
8 60 1	26,0	13,9	13 45 1	54,9	55,8	15 14 1	110,9	104,9	18 16 1	16,3	10,6
8 61 1	-	- 26,3	13 46 1	35,5	- 33,5	15 15 1	36,4	- 24,5	18 17 1	33,2	19,4
8 62 1	20,6	16,2	13 47 1	10,3	- 15,5	15 16 1	63,4	- 64,1	19 1 1	-	- 7,2
8 63 1	82,9	- 106,9	13 48 1	23,4	14,7	15 17 1	21,7	17,4	19 2 1	95,7	- 76,5
8 64 1	48,6	55,1	13 49 1	-	- 23,3	15 18 1	59,8	- 11,9	19 3 1	12,0	13,7
8 65 1	40,6	- 40,8	13 50 1	146,1	- 115,7	15 19 1	73,5	- 26,0	19 4 1	95,9	- 74,9
8 66 1	65,3	- 60,1	13 51 1	92,3	53,0	15 20 1	66,3	71,5	19 5 1	60,4	- 43,5
8 67 1	75,0	- 73,6	13 52 1	79,6	64,6	15 21 1	-	- 13,1	19 6 1	46,3	29,1
8 68 1	43,5	39,7	13 53 1	103,6	- 63,6	15 22 1	37,9	- 50,7	19 7 1	80,4	- 63,6
8 69 1	128,3	- 127,4	13 54 1	46,3	33,3	16 1 1	13,9	- 10,3	19 8 1	-	- 8,8
8 70 1	116,9	111,9	13 55 1	93,3	59,6	16 2 1	45,0	29,7	19 9 1	48,0	39,0
8 71 1	70,8	65,4	13 56 1	29,1	- 23,5	16 3 1	-	- 7,0	19 10 1	10,3	- 9,6
8 72 1	-	- 16,1	13 57 1	110,4	81,7	16 4 1	99,1	74,7	19 11 1	30,8	29,8
8 73 1	34,7	26,6	13 58 1	109,3	105,9	16 5 1	34,0	29,1	19 12 1	-	- 10,6
8 74 1	-	- 4,8	13 59 1	91,0	- 86,4	16 6 1	27,6	- 14,1	19 13 1	62,9	- 57,2
8 75 1	-	- 11,5	13 60 1	40,8	34,8	16 7 1	30,6	23,8	19 14 1	38,5	25,5
8 76 1	31,3	33,1	13 61 1	83,7	64,4	16 8 1	108,1	84,8	19 15 1	6,9	- 9,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

h k l	F_{beob}	F_{ber}	h k l	F_{beob}	F_{ber}	h k l	F_{beob}	F_{ber}	h k l	F_{beob}	F_{ber}
19 17 1	33,5	23,8	20 11 1	67,3	- 62,4	21 8 1	-	- 5,3	22 6 1	42,2	44,5
20 1 1	60,4	- 32,7	20 12 1	7,7	14,2	21 9 1	67,6	70,9	22 7 1	-	7,0
20 2 1	95,0	70,4	20 13 1	35,9	40,0	21 10 1	43,8	- 40,6	22 8 1	19,4	16,2
20 3 1	-	7,5	20 14 1	34,1	- 29,8	21 11 1	78,9	- 81,7	22 9 1	55,7	- 56,1
20 4 1	-	1,5	21 1 1	27,1	- 29,2	21 12 1	19,6	- 23,9	22 10 1	57,9	- 49,7
20 5 1	69,8	- 61,5	21 2 1	-	- 4,5	21 13 1	81,8	93,7	23 1 1	39,4	- 7,6
20 6 1	61,4	51,9	21 3 1	36,7	36,9	22 1 1	28,7	32,8	23 2 1	40,2	- 40,8
20 7 1	54,0	- 46,6	21 4 1	-	1,6	22 2 1	28,7	32,0	23 3 1	55,2	39,6
20 8 1	25,1	23,3	21 5 1	44,4	- 40,8	22 3 1	51,8	- 49,7	23 4 1	65,7	- 47,3
20 9 1	47,7	- 40,5	21 6 1	-	17,5	22 4 1	100,6	-104,8	23 5 1	-	- 9,4
20 10 1	32,4	27,6	21 7 1	39,0	37,3	22 5 1	-	- 5,1			

Parameter zu erhalten, wurden Fourier-Schnitte unter Berücksichtigung der Vorzeichen der zweiten Iteration berechnet. Für das S-Atom 6 konnten keine plausiblen Parameter in den Fourier-Schnitten gefunden werden. Dagegen ergaben sich für das Metallatom 4 folgende neue Parameter: $x = 0,035$, $y = 0,433$, $z = 3/4$. In der ursprünglich für 4* eingesetzten Lage erschien kein Metallmaximum. Die Parameter der Metall- und Schwefelatome aus dieser Fourier-Synthese nach der zweiten Iteration sind in Tab. 2 enthalten.

Mit den neuen Parametern aus diesen Fourier-Schnitten wurden weitere Iterationen berechnet. Bereits nach der folgenden Iteration war der R_1 -Faktor von 0,44 auf 0,356 gefallen. Der Temperaturfaktor des betreffenden Metallatoms 4 lag in der Größenordnung der anderen Atome. Nach der siebenten Iteration war R_1 auf den Wert von 0,257 gesunken. Allerdings hatte die S-Punktlage 6 noch immer den abnorm hohen Temperaturfaktor $B \sim 3,0$. Der Fourier-Schnitt in $z = 1/4$, mit den Vorzeichen der siebenten Iteration berechnet, ergab für das S-Atom 6 die neuen Parameter $x = 0,230$, $y = 0,230$. Hiermit wurde eine weitere Iteration durchgeführt. Der Temperaturfaktor des S-Atoms 6 ergab sich nun in der normalen Größenordnung. R_1 sank nach dieser Iteration auf den Wert 0,245.

Da sich die Parameter aller Atome nach dieser letzten Iteration nicht geändert hatten, wurde das Refinement beendet (Tab. 2). Abb. 3a und 3b zeigen die beiden Fourier-Schnitte in der Höhe $z = 1/4$ und $z = 3/4$, die mit den Vorzeichen der siebenten Iteration berechnet wurden. Tab. 3 gibt die beobachteten und berechneten F_{hko} - und F_{hkl} -Werte der letzten Iteration wieder.

Aus dem eben dargelegten Verlauf der Strukturbestimmung am Cosalit kann man nachstehende Folgerungen ziehen: Die Superpositions-methode kann immer dann mit Erfolg herangezogen werden, wenn keine Patterson-Maxima verschiedener Atome zusammenfallen.

Im Falle des Cosalits (Abb. 4) erkennt man, daß dies nicht der Fall ist. Deshalb war es schwierig, eindeutige Parameter für die Metallatome 4 und 8 zu finden.

Für die Messung der Intensitäten sollten nach Möglichkeit Kristalle verwendet werden, die zu einer Kugel geschliffen sind. Im vorliegenden Fall des Cosalits wurde dies noch nicht durchgeführt. Die unregelmäßige Absorption dürfte daher die Analyse der Patterson-Synthese

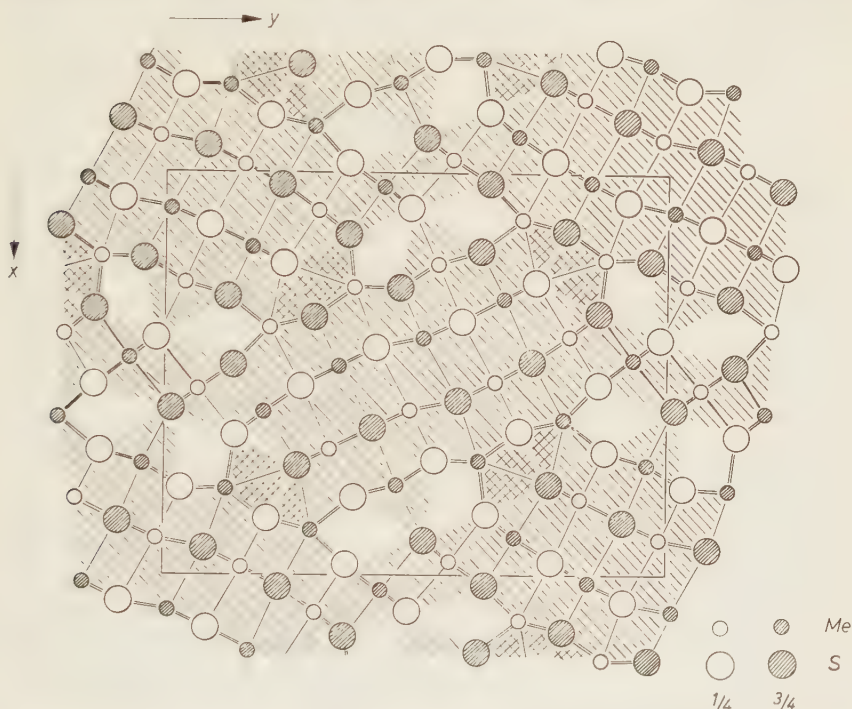


Abb. 4. Struktur des Cosalits projiziert in Richtung [001]. Die Bereiche, die sich vom PbS-Gitter ableiten lassen, sind parallel schraffiert. Die stark verzerrten PbS-Bereiche sind mit einer Kreuzgitterung versehen.

erschwert haben. Es war auch aus diesem Grunde nicht zu erwarten, daß der R_1 -Wert wesentlich unter 0,25 sinken würde.

Erfreulicherweise ergab sich bei der Anwendung des least-squares-Programms, daß sich Atome mit falschen Parametern durch einen abnorm hohen Temperaturfaktor erkennen ließen. Dadurch werden die Atomformfaktoren der falsch liegenden Atome stark erniedrigt; die Vorzeichen stimmen zu einem großen Teil mit denjenigen Vorzeichen

überein, die aus der endgültigen Struktur errechnet werden. Anschließende Fourier-Synthesen bzw. Differenzen-Fourier-Synthesen geben besser Aufschluß über die wirkliche Lage der Atome.

Im Falle des Cosalits war dies der einzige Weg, die endgültige Struktur zu finden. Die Maxima der S-Atome tauchten erst dann deutlich aus dem Untergrund auf, nachdem alle Parameter der Metallatome richtig ermittelt waren. Das zeigt sich deutlich bei der Bestimmung der Parameter des S-Atoms 6. Die Methode der kleinsten Quadrate stellt damit eine wertvolle Hilfe für die Überprüfung von Strukturvorschlägen dar.

Strukturbeschreibung

Die Struktur des Cosalits (Abb.4) enthält große zusammenhängende Bereiche, die von einer deformierten Bleiglanzstruktur abgeleitet werden können, wenn man das Bleiglanzgitter in Richtung [110] projiziert. In Abb.4 sind diese Bereiche parallel schraffiert gezeichnet; ihre stärker deformierten Randgebiete sind durch Kreuzgitterung gekennzeichnet. Innerhalb dieser PbS-Bereiche haben die Metallatome eine verzerrt oktaedrische Umgebung. An den Rändern dieser PbS-Bereiche erhöht sich die Koordinationszahl der Metallatome auf 8, weil einzelne S-Punktlagen der oktaedrischen Umgebung aufspalten (HELLNER, 1958).

Aus der Strukturanalyse konnte keine Unterscheidung zwischen Pb- und Bi-Atomen getroffen werden, da sich ihre Atomfaktoren nur um 1 unterscheiden.

Auf Grund der Atomabstände (Tab.4 und Abb.2) gibt es 4 Metallatome, die Me—S-Abstände unter 2,74 Å haben. Es sind dies die Metallatome 1, 2, 5 und 6. Diese Metallpunktlagen dürften mit Bi-Atomen besetzt sein.

Die kleinsten S—S-Abstände sind in den Gebieten zu finden, wo die großen PbS-Bereiche aneinandergrenzen. Der kleinste S—S-Abstand beträgt $d = 3,27$ Å und schließt eine Molekülbindung, wie sie z.B. im Pyritgitter vorliegt, aus.

Aus den beiden Fourier-Schnitten (Abb.3a und 3b) geht hervor, daß das Maximum des Atoms 7 in dem Fourier-Schnitt $z = 1/4$ und das Maximum des Atoms 4 im Schnitt $z = 3/4$ kleiner sind als die übrigen Metallmaxima. Für eine eventuelle statistische Besetzung durch Fe bzw. Cu, wie sie auf Grund von einigen Analysen von BERRY (1939) diskutiert wurden, kommen diese beiden Atomlagen in Frage.

Tabelle 4. Abstände

Metall	1:	S 9	2,62 (1)	Metall	5:	S 5	2,62 (1)
		S 10	2,83 (2)			S 7	2,85 (2)
		S 2	2,85 (2)			S 10	3,04 (2)
		S 7	3,25 (1)			S 10	3,44 (1)
Metall	2:	S 1	2,64 (1)	Metall	6:	S 8	2,54 (1)
		S 4	2,74 (2)			S 6	2,66 (2)
		S 2	2,94 (2)			S 7	3,04 (2)
		S 6	3,05 (1)			S 2	3,31 (1)
Metall	3:	S 3	2,84 (1)	Metall	7:	S 9	2,99 (2)
		S 5	2,93 (2)			S 6	3,03 (1)
		S 8	2,93 (2)			S 1	3,15 (2)
		S 7	2,97 (1)			S 2	3,18 (1)
						S 8	3,18 (2)
Metall	4:	S 3	2,74 (2)	Metall	8:	S 10	2,90 (1)
		S 4	2,82 (1)			S 5	2,99 (2)
		S 3	2,83 (1)			S 9	3,03 (2)
		S 1	2,89 (2)			S 4	3,38 (2)
						S 6	3,54 (1)
Schwefel	1:	Me2	2,64 (1)	Schwefel	3:	Me4	2,74 (2)
		Me4	2,89 (2)			Me4	2,83 (1)
		Me7	3,15 (2)			Me3	2,84 (1)
		S 8	3,27 (1)			S 3	3,88 (2)
		S 2	3,88 (2)			S 4	4,05 (2)
		S 3	3,90 (1)			S 3	4,06 (2)
		S 4	3,92 (2)			S 1	4,10 (2)
		S 1	4,06 (2)			S 8	4,18 (2)
		S 3	4,10 (2)			S 5	4,36 (2)
		S 9	4,38 (1)				
Schwefel	2:	Me1	2,85 (2)	Schwefel	4:	Me2	2,72 (2)
		Me2	2,94 (2)			Me4	2,82 (1)
		Me7	3,18 (1)			Me8	3,38 (2)
		Me6	3,31 (1)			S 5	3,55 (1)
		S 9	3,87 (2)			S 1	3,92 (2)
		S 1	3,88 (2)			S 2	3,92 (1)
		S 4	3,92 (1)			S 6	3,93 (2)
		S 10	3,98 (1)			S 3	4,05 (2)
		S 2	4,06 (2)			S 4	4,06 (2)
		S 6	4,31 (2)			S 9	4,26 (1)
		S 7	4,40 (2)				

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Schwefel 5:	Me5	2,62 (1)	Schwefel 8:	Me6	2,54 (1)
	Me3	2,93 (2)		Me3	2,93 (2)
	Me8	2,99 (2)		Me7	3,18 (2)
				S 1	3,27 (1)
	S 4	3,55 (1)		S 6	3,63 (2)
	S 10	3,67 (2)		S 7	4,01 (2)
	S 7	3,91 (2)		S 8	4,06 (2)
	S 5	4,06 (2)		S 3	4,18 (2)
	S 8	4,18 (1)		S 5	4,19 (1)
	S 9	4,29 (1)		S 9	4,22 (1)
	S 3	4,36 (2)			
Schwefel 6:	Me6	2,66 (2)	Schwefel 9:	Me1	2,62 (1)
	Me7	3,03 (1)		Me7	2,99 (2)
	Me2	3,05 (1)		Me8	3,03 (2)
	Me8	3,54 (1)		S 6	3,54 (2)
	S 9	3,54 (2)		S 10	3,82 (2)
	S 8	3,63 (2)		S 2	3,87 (2)
	S 4	3,93 (2)		S 9	4,06 (2)
	S 7	3,97 (1)		S 8	4,22 (1)
	S 6	4,06 (2)		S 4	4,26 (1)
	S 2	4,31 (2)		S 5	4,29 (1)
				S 1	4,38 (1)
Schwefel 7:	Me5	2,85 (2)	Schwefel 10:	Me1	2,83 (2)
	Me3	2,97 (1)		Me8	2,90 (1)
	Me6	3,04 (2)		Me5	3,04 (2)
	Me1	3,25 (1)		Me5	3,44 (1)
	S 5	3,91 (2)		S 5	3,67 (2)
	S 6	3,97 (1)		S 9	3,82 (2)
	S 8	4,01 (2)		S 2	3,98 (1)
	S 7	4,06 (2)		S 10	4,06 (2)
	S 10	4,25 (1)		S 7	4,24 (1)
	S 10	4,28 (2)		S 7	4,28 (2)
	S 2	4,40 (2)		S 10	5,12 (2)

Fast alle bekannten Strukturen der Spießglanze lassen sich in verschiedener Weise vom PbS-Gitter ableiten (HELLNER, 1958). Beim Myargyrit, AgSbS_2 (HOFMANN, 1938) ist das Verhältnis Metallatome:Schwefelatome = 1:1 $\left(\text{Formelfaktor } f_1^0 = \frac{\sum n_{\text{Me}}}{n_{\text{S}}} \right)$. In diesem Falle sind alle oktaedrischen Lücken besetzt und die Struktur kann als ein zusammenhängender deformierter PbS-Typ aufgefaßt werden, bei dem alle Metallatome annähernd oktaedrisch von Schwefel umgeben werden.

Im Cosalit ist $f_1^0 = 0,80$. Dies bedeutet, daß nur $4/5$ der oktaedrischen Lücken besetzt sind. Aus diesem Grunde gibt es nur noch *Bereiche* mit deformierter PbS-Struktur, deren Metallatome an den Rändern die Koordinationszahl 8 gegenüber Schwefel haben.

Das Volumenverhältnis der PbS-Bereiche zur Elementarzelle (Strukturkriterium) $\text{St.K.} = \frac{V_{\text{PbS}}}{V_{\text{EI}}}$ hat den Wert 0,74 und liegt damit in gleicher Größenordnung wie der Formelfaktor f_1^0 .

Eine systematische Ordnung der Spießglanze nach dem Formelkriterium und darüber hinaus sämtlicher sulfidischer Erze ist in einer ausführlichen Arbeit eingehend diskutiert (HELLNER, 1958).

Zusammenfassung

Der Cosalit kristallisiert in der Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pbnm$. Die Gitterkonstanten wurden neu bestimmt und betragen: $a = 19,101 \text{ \AA}$, $b = 23,913 \text{ \AA}$, $c = 4,061 \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur wurde über 3-dimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen bestimmt. Mit Hilfe der Superpositionsmethode von Patterson-Schnitten ließen sich nur die Parameter von sieben der acht gesuchten Metall-Atome ermitteln. Über anschließend berechnete Fourier-Synthesen konnten auch die Parameter dieses letzten Atoms gefunden werden. Die Schwefel-Parameter wurden zunächst nach geometrischen Gesichtspunkten festgelegt.

Die Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Zwei abnorm hohe Temperaturfaktoren ließen erkennen, daß eine Metallpunktlage und eine Schwefelpunktlage nicht richtig waren. Diese konnten durch anschließend berechnete Fourier-Synthesen neu ermittelt werden. Der R_1 -Faktor errechnete sich mit dieser endgültigen Parameterkombination zu 0,245.

Die Struktur des Cosalits zeigt große zusammenhängende Bereiche, welche sich vom deformierten PbS-Gitter ableiten lassen. Der

Formelfaktor $f_1^0 = \frac{\sum n_{\text{Me}}}{n_{\text{S}}}$ hat beim Cosalit den Wert 0,80 und sagt damit aus, daß nicht alle oktaedrischen Lücken einer idealen kubisch dichtesten Kugelpackung von Schwefel besetzt sind. An den Rändern der PbS-Bereiche erhöht sich die Koordinationszahl für zwei Metall-Punktlagen von 6 auf 8.

Auf Grund der Abstände kommen vier Punktlagen für die Besetzung mit Bi-Atomen in Frage; ebenso lassen sich zwei Punktlagen für eine eventuelle statistische Besetzung von Fe und Cu aus der Fourier-Synthese angeben.

Für einen Teil der Rechnungen stand ein IBM-Magnettrommelrechner 650 im Institut für Praktische Mathematik, Darmstadt, zur Verfügung, wofür der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. A. WALTHER unser besonderer Dank gilt. Die langwierigen Berechnungen der Parameterverfeinerungen, die für die Aufklärung dieser Struktur besonders wertvoll waren, wurden im Rechenzentrum der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, durchgeführt. Auch auf diesem Wege sei Herrn Direktor Prof. Dr. BAYER aufrichtig gedankt.

Literatur

- L. G. BERRY (1939), Studies of mineral sulpho-salts. 1. Cosalite from Canada and Sweden. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No. **42**, 23—30.
- A. J. BRADLEY (1935), The absorption factor for the powder and rotating-crystal methods of x-ray crystal analysis. Proc. Physic. Soc. **47**, 879—899.
- R. EULER und E. HELLNER (1960), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinits. Z. Kristallogr. **113**, 345—372.
- E. HELLNER (1956), Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositions-methoden. Z. Kristallogr. **108**, 64—81.
- (1957), Über eine Analog-Maschine zur Berechnung von Struktur-faktoren mit Hilfe von Drehtransformatoren. Acta Crystallogr. **10**, 740.
- (1958), A structural scheme for the sulfide minerals. J. Geology **66**, 503—525.
- und G. LEINEWEBER (1956), Zur Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen aus Filmen I. Über ein „linear“ registrierendes Mikrophotometer. Z. Kristallogr. **108**, 44—51.
- W. HOFMANN (1938), Die Struktur des Myargyrits. Sitzungsber. preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl. **1938**, 111—119.
- M. E. SENKO and D. H. TEMPLETON (1956), Least squares II operating instructions. Univ. Calif., Radiation Lab., Berkeley, Calif.
- HJ. SJÖGREN (1878), Om några vismut mineralier från Nordmarks grufvor i Vermland. (Über einige Wismutmineralien aus den Gruben der Normark in Wermland.) Geol. För. Förh. Stockholm **4**, 106—111.
- T. L. WALKER (1921), Cosalite from Ontario. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. **12**, 15—10.

Systematische Einflüsse bei Verfeinerung der Kristallstruktur von Diglycinhydrochlorid

Von THEO HAHN

Mineralogisches Institut der Universität Frankfurt/Main

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. Juli 1959)

Abstract

The influence of absorption, extinction and statistical weights upon the results of a least-squares refinement were investigated for the compound diglycine hydrochloride. For the absorption correction in the Weissenberg equi-inclination technique a new method for rod-shaped single crystals has been applied. Several series of least-squares refinements on the digital computer IBM 704 in Paris were run, varying one of the above-mentioned factors at a time. While the absorption correction produced only small parameter changes, the influence of the statistical weights is larger: Systematic changes in atomic positions of about 0.01 Å and up to 0.02 Å were found upon substituting individual weightings for uniform weightings. Atomic changes also of magnitude 0.01 Å were found upon excluding from the refinement eight reflections affected by extinction. The new bond lengths and angles are chemically interpreted.

Auszug

Die Einflüsse von Absorption, Extinktion und statistischen Gewichten auf die Ergebnisse einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung wurden am Diglycinhydrochlorid untersucht. Für die Absorptionskorrektur bei der Weissenberg-Äqui-Inklinationmethode wurde eine neue Methode für prismatische Kristalle benutzt. Verschiedene Verfeinerungsschritte wurden auf dem Elektronenrechner IBM 704 in Paris berechnet, wobei jeweils einer der oben erwähnten Einflüsse berücksichtigt wurde. Die Absorptionskorrektur rief nur kleine Parameteränderungen hervor. Einführung der statistischen Gewichte dagegen veränderte die Atomlagen systematisch um etwa 0,01 Å, maximal bis zu 0,02 Å. Änderungen der Atomlagen von gleicher Größenordnung, 0,01 Å, traten auf, wenn acht durch Extinktion geschwächte Reflexe von der Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Die neuen Bindungslängen und -winkel werden chemisch interpretiert.

1. Einleitung

Im Rahmen von Arbeiten über genaue Kristallstrukturuntersuchungen wurde der Einfluß von Gewichtsfaktoren sowie Absorptions- und Extinktions-Korrekturen auf die Verfeinerung untersucht. Da in

den letzten Jahren viele Kristallstrukturen, besonders organische, außerordentlich weit verfeinert und die Atomabstände und Bindungswinkel sehr genau angegeben worden sind, erscheint es wichtig, durch Modellstudien zu prüfen, wieweit den dabei zutage geförderten Feinheiten physikalische Realität zukommt.

Um diese Einflüsse an einem typisch organischen Kristall studieren zu können, wurde die Verbindung Diglycinhydrochlorid als Beispiel gewählt, für die eine genaue Kenntnis der Bindungslängen und -winkel auch von chemischem Interesse ist, da die bisherige Untersuchung¹ ergeben hatte, daß Verkürzungen der C—C- und Verlängerungen der C—N-Bindung, die bei allen Aminosäuren auftreten², besonders ausgeprägt sind.

Die Verbindung erscheint aus verschiedenen Gründen als ein besonders gutes Beispiel für das Studium dieser Effekte: Sie kristallisiert in der sehr häufigen nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit allen Atomen in der allgemeinen Punktlage (Gitterkonstanten $a = 8,15 \text{ \AA}$, $b = 18,03 \text{ \AA}$, $c = 5,34 \text{ \AA}$, $Z = 4$). Das Vorhandensein des schweren Cl ruft für CuK_α -Strahlung, auch bei kleineren Kristallen, bereits eine merkliche Absorption hervor, deren Berücksichtigung einen Einfluß auf Feinheiten der Struktur haben kann. Für Kristalle, die nur C, N, O und H enthalten, kann dies nicht erwartet werden. So ist z.B. für einen zylinderförmigen Naphthalinkristall von 0,2 mm Radius der Unterschied der Absorption für $2\theta = 0^\circ$ und 180° , auch für höhere Schichtlinien, nicht größer als 2,50% und für Glycin nicht größer als 40%. Bei einem gleichgroßen Kristall von Diglycinhydrochlorid dagegen reicht der Effekt von 240% in der Äquatorebene bis zu etwa 400% in den höheren Schichtlinien.

Schließlich gestatten es die hier vorliegenden genauen Intensitätsmessungen, auch der schwachen F -Werte, den Einfluß der statistischen Gewichte auf die Verfeinerung zu erfassen.

2. Absorptionskorrektur³

Die Intensitäten von Diglycinhydrochlorid waren mit einem Einkristall-Zählrohr-Diffraktometer nach dem Weissenberg-Äqui-Inklinationsprinzip gemessen worden¹. Für diese Methode wurde eine Ab-

¹ TH. HAHN and M. J. BUERGER, The crystal structure of diglycine hydrochloride, $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}) \cdot \text{HCl}$. Z. Kristallogr. **108** (1957) 419–453.

² TH. HAHN, Structural characteristics of amino acids and carboxylic acids. Z. Kristallogr. **109** (1957) 438–466.

³ Siehe hierzu eine kurze Notiz im Neuen Jahrbuch Min., Monatsh. **1959**, 47.

sorptionskorrektur entwickelt, die es gestattet, die Korrektur für höhere Schichtlinien auf die des Äquators zurückzuführen, wenn der Kristall zylinderförmig oder prismatisch ist, seine Hauptachse mit der Drehachse der Kamera zusammenfällt und seine Länge groß gegenüber den Querschnittsdimensionen ist, d. h. der Einfluß der seitlichen Begrenzungsflächen nicht ins Gewicht fällt. In einem solchen Fall sind für die Reflexe hkl der höheren Schichtlinien die tatsächlich durchlaufenen Weglängen aller im Kristall abgelenkten Strahlen um den Faktor $1/\cos \mu$ größer als die äquivalenten (gedachten) Weglängen, welche durch Projektion des Strahlengangs in die Ebene senkrecht zur Kristallachse (d. h. die Äquatorebene des Kristalls) entlang dieser Kristallachse entstehen. Für die Absorptionskorrektur der n -ten Schichtlinie muß man also nur die Querschnittsdimensionen des Kristalls um den Faktor $1/\cos \mu$ vergrößern und dann die Absorptionskorrektur wie für den Äquator (für den ja $1/\cos \mu = 1$ ist) anwenden. Es verbleibt somit lediglich das Problem der Äquator-Korrektur. Diese Methode stimmt völlig mit der von BUEGER und NIIZEKI⁴ überein, wurde aber unabhängig von den letzteren Autoren entwickelt.

Ein besonders einfacher und wohlbekannter Fall ist der des Zylinders. Hat der Kristall den Radius r , so erhalte ich aus den Tabellen⁵ die Transmissionskurven für die Radienwerte $r/\cos \mu_n$. Die Anwendung dieser Korrektur ergibt dann innerhalb der einzelnen Schichtlinien vergleichbare Intensitäten, und außerdem haben alle Schichtlinien untereinander den gleichen Maßstabsfaktor.

Der für die Intensitätsmessungen verwandte Kristall war eine rechteckige Säule mit einem Querschnitt von $0,147 \cdot 0,218$ mm und einer Länge von 0,87 mm. Für die Korrektur wurde sie als Zylinder angesehen, da bei einem so kleinen Kristall die Absorption gering genug ist, so daß die Abweichungen von der Zylinderform, ebenso wie die Einflüsse der beiden Endflächen, nicht ins Gewicht fallen. Für den Radius des Zylinders r_0 wurde das halbe Mittel der beiden Querschnittskanten, 0,091 mm, gewählt. Mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_a = 41,37 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $\mu_a \cdot r_0 = 0,377$. Für die einzelnen Schichtlinien resultieren daraus die $\mu_a \cdot r_n = \mu_a \cdot r_0 / \cos \mu_n$ -Werte der Tab. 1, mit deren Hilfe die Transmissionswerte A als Funktion des Winkels θ

⁴ M. J. BUEGER and N. NIIZEKI, The correction for absorption for rod-shaped single crystals. Amer. Mineral. **43** (1958) 726–731.

⁵ Nach CLAASSEN in Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 2. Band. Bornträger, Berlin (1935) 583.

Tabelle 1. Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Schichtlinien von Diglycinhydrochlorid

Schicht- linie n	Äqui-In- klinations- winkel μ_n	$1/\cos \mu_n$	$\mu_a \cdot r_n$
0	0°	1,000	0,377
1	$8^\circ 18'$	1,011	0,381
2	$16^\circ 47'$	1,045	0,395
3	$25^\circ 40'$	1,110	0,414
4	$35^\circ 17'$	1,224	0,463
5	$46^\circ 13'$	1,443	0,545
6	$60^\circ 21'$	2,000	0,754

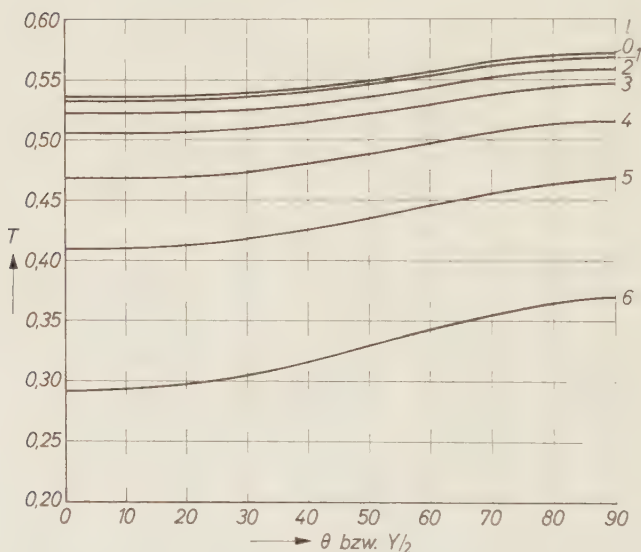


Abb. 1. Transmissionskurven für die einzelnen Schichtlinien von Diglycinhydrochlorid

(bzw. bei höheren Schichtlinien des entsprechenden Winkels $Y/2$) erhalten wurden⁵ (Abb. 1).

Daß diese Korrektur tatsächlich sinnvoll ist, geht aus Tab. 2 hervor, in der die Skalenfaktoren der einzelnen Schichtlinien für die nicht korrigierten (Fall I) und die korrigierten (Fall II) Strukturamplituden angegeben sind. Man erkennt deutlich den stetigen Abfall der Werte im Fall I vor allem bei $hk5$ und $hk6$, verglichen zu der geringfügigen und dazu unsystematischen Änderung im Falle II. Auch durch die Verfeinerung ändern sich die Werte innerhalb der beiden Fälle kaum und

zeigen somit an, daß der Unterschied zwischen I und II echt ist. Ein weiteres Anzeichen für die Wirksamkeit der Korrektur ist die Tatsache, daß der Zuverlässigkeitsfaktor R für nicht-korrigierte F bei den höheren Schichtlinien stark ansteigt ($R_{hk6} \approx 30\%$, während $R_{hk1} \approx 10\%$), wohingegen im Falle korrigierter Werte dies nicht geschieht (hier ist R_{hk6} nur $\approx 13\%$ bei gleichem R_{hk1}). Der Unterschied der korrigierten von den nichtkorrigierten F -Werten beträgt im Mittel 0,45 abs. Einheiten bzw. 3,5 %.

Tabelle 2. Vergleich der Skalenfaktoren $k = \frac{\sum F_{\text{beob.}}}{\sum F_{\text{ber.}}}$ einzelner Schichtlinien für Strukturamplituden ohne (Fall I) und mit (Fall II) Absorptionskorrektur

Zone	Fall I		Fall II	
	Vor der Verfeinerung	Nach	Vor der Verfeinerung	Nach
$hk0$	1,063	1,054	1,014	1,017
$hk1$	0,999	0,999	0,978	0,978
$hk2$	1,023	1,024	1,007	1,009
$hk3$	0,996	0,997	0,992	0,995
$hk4$	0,998	0,999	1,029	1,031
$hk5$	0,917	0,916	1,004	0,988
$hk6$	0,765	0,762	0,987	0,983

3. Statistische Gewichte

Das statistische Gewicht w_{hkl} eines Strukturfaktors F_{hkl} ist $w(F_{hkl}) \sim \frac{1}{\sigma^2(F_{hkl})}$, wobei $\sigma(F_{hkl})$ die Standard-Abweichung oder der mittlere Fehler der Messung von F ist. Bisher sind nur in wenigen Fällen $\sigma(F)$ -Werte gemessen oder eingehend diskutiert worden vor allem von SHOEMAKER *et al.*⁶, ABRAHAMS⁷, IBERS und CROMER^{8,9} und MARSH¹⁰. Bei der ersten Anwendung der Kleinste-Quadrate-Methode auf

⁶ D. P. SHOEMAKER, J. DONOHUE, V. SCHOMAKER and R. B. COREY, The crystal structure of L₈-threonine. J. Amer. Chem. Soc. **72** (1950) 2328–2349.

⁷ S. C. ABRAHAMS, The crystal and molecular structure of orthorhombic sulfur. Acta Crystallogr. **8** (1955) 661–671, bes. 665.

⁸ J. A. IBERS, Estimates of the standard deviations of the observed structure factors and of the electron density from intensity data. Acta Crystallogr. **9** (1956) 652–654.

⁹ J. A. IBERS and D. T. CROMER, The least-squares refinement of the crystal structure of Ce(IO₃)₄ · H₂O, ceric iodate monohydrate. Acta Crystallogr. **11** (1958) 794–798 und **12** (1959) 826.

¹⁰ R. E. MARSH, A refinement of the crystal structure of glycine. Acta Crystallogr. **11** (1958) 654–663.

die Strukturverfeinerung hatte HUGHES¹¹ angenommen, daß die Gewichte $w(F)$ als Funktion von F etwa beim vierfachen der kleinsten noch meßbaren Strukturamplitude, d. h. bei $4|F_{\min}|$, einen Knickpunkt aufweisen: Für F -Werte oberhalb dieser Grenze hatte er $w \sim \frac{1}{F^2}$ angenommen (d. h. konstanten relativen Fehler in den F -Werten: $\frac{\sigma(F)}{F} = \text{const.}$), für kleinere Werte setzte er $w = \text{const.}$ (d. h. $\frac{\sigma(F)}{F} \sim \frac{1}{F}$).

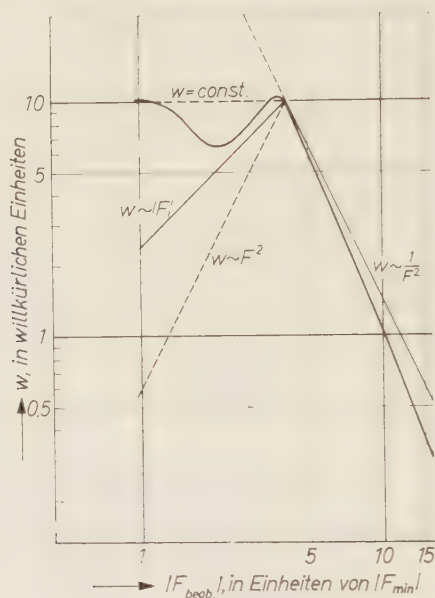


Abb. 2. Doppeltlogarithmische Darstellung der Gewichte w (willkürliche Einheiten) als Funktion von $F_{\text{beob.}}$ (in Einheiten von F_{\min}). Ausgezogene Geraden: in der vorliegenden Arbeit verwandtes Gewichtssystem; ausgezogene Kurve: experimentell von IBERS und CROMER⁹ gefundene Gewichte; gestrichelte Linien: weitere im Text angeführte Gewichtssysteme.

Der Ansatz $w \sim \frac{1}{F^2}$ für die größeren F -Werte wurde durch die Messungen am Schwefel⁷ bestätigt, während beim $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^9$ eine etwas höhere Potenz von F , nämlich $w \sim \frac{1}{|F|^{2.5}}$ gefunden wurde (siehe Abb. 2). Bei den Einkristallmessungen mit Geigerzähler am Diglycinhydrochlorid wurde diese Beziehung für F -Werte oberhalb $4|F_{\min}|$ (d. h. oberhalb 8 absoluten Einheiten) ebenfalls bestätigt;

¹¹ E. W. HUGHES, The crystal structure of melamine. J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 1737–1752.

der mittlere Fehler $\sigma(F)$ liegt in diesem Gebiet bei etwa 20%. Lediglich einige sehr starke Reflexe ($|F| > 60$) mit niedrigem $\sin \theta$ zeigten Extinktionsschwächung. Es wurde daher 8 solchen Reflexen (von insgesamt 950) das Gewicht 0 gegeben. Wie unten erläutert wird, erwies sich diese „Korrektur“ als recht bedeutungsvoll.

Für die kleineren F -Werte ($|F| < 4|F_{\min}|$) hatte HUGHES $w = \text{const}$ angenommen (d. h. $\sigma[F] = \text{const.}$). Dieser Ansatz ist in manchen Fällen sicher gut, im allgemeinen steigt aber $\sigma(F)$ mit kleiner werdendem $|F|$ wieder an. Der nächstliegende und den großen F -Werten analoge Ansatz wäre dann $w \sim F^2$. ABRAHAMS erhielt in der Tat die besten Resultate mit den Gewichten $w = \text{const}$ und $w \sim F^2$. Da beim Diglycinhydrochlorid in diesem Bereich zuverlässige Messungen der Genauigkeit nicht zu erhalten waren, wurde der Ansatz $w \sim |F|$ gewählt, der „halbwegs“ zwischen den beiden genannten liegt (Abb. 2). Diese Wahl wird durch die später bekannt gewordenen Ergebnisse am $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ unterstützt, wo IBERS und CROMER⁹ für die F -Werte zwischen $4|F_{\min}|$ und $2|F_{\min}|$ die Beziehung $w \sim |F|^{1,2}$ fanden, also eine Potenz sehr nahe 1. In diese Gruppe gehören auch 7 Reflexe mit $|F_{\text{beob.}}| = 0$, für die also $w = 0$ gesetzt wurde. Wegen ihrer geringen Zahl stören diese Reflexe die Verfeinerung nicht. Bei Arbeiten, in denen die Zahl der nicht beobachtbaren Strukturamplituden größer ist, stellt deren Berücksichtigung oft ein erhebliches Problem dar.

Demnach sind hier als die „wahren“ Gewichte bezeichnet:

$$w = |F| \text{ für } |F| \leq 8 \text{ absolute Einheiten}$$

$$w = \frac{500}{F^2} \text{ für } |F| > 8 \text{ absolute Einheiten}$$

$$w = 0,01 \text{ für } |F| > 60 \text{ absolute Einheiten (8 Reflexe)}$$

im Gegensatz zu den „Einheitsgewichten“:

$$w = 1 \text{ für alle Reflexe } |F| \leq 60.$$

4. Die Methode der kleinsten Quadrate

Bei der Verfeinerung einer Kristallstruktur nach der Methode der kleinsten Quadrate¹² werden in den s angenähert richtigen Beobachtungsgleichungen (1) (s = Zahl der unabhängigen Reflexe hkl , dargestellt durch H) die m Orts- und Temperaturparameter x_i bzw. B_i (zusammengefaßt zu u_i) für alle Atome so lange variiert, bis die Summe der Quadrate der Abweichungen der beobachteten und berechneten Struk-

¹² Siehe hierzu: E. WHITTAKER and G. ROBINSON, The calculus of observation. Blackie & Son, London (1944), Kapitel 9.

turamplituden ein Minimum ist, entsprechend „Forderung“ (2). Neben der Beobachtungsgleichung (1) sind auch andere Ansätze denkbar, insbesondere Verwendung von F^2 statt $|F|$.

$$\sqrt{w_H} |F_{H, \text{beob.}}| - \sqrt{w_H} |F_{H, \text{ber.}}(\dots u_i \dots)| \approx 0 \quad (1)$$

$$\delta \sum_{H=1}^s w_H (|F_{H, \text{beob.}}| - |F_{H, \text{ber.}}(\dots u_i \dots)|)^2 = \delta \sum_{H=1}^s w_H (\Delta F_H)^2 = 0. \quad (2)$$

Eine völlige Übereinstimmung aller $F_{\text{beob.}}$ und $F_{\text{ber.}}$ kann nicht erreicht werden, einmal wegen der Meßfehler in den beobachteten Strukturfaktoren, zum anderen wegen der idealisierenden Annahmen, welche der Berechnung der F 's zugrunde liegen. Da die Strukturfaktoren nicht-lineare Funktionen der Parameter u_i sind, stellen sich die besten u_i nicht nach einmaliger Variation ein, sondern das Verfahren muß mit den jeweils verbesserten Parametern wiederholt werden, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist. Für die Rechnung müssen die $F_{\text{ber.}}$ linearisiert werden, d. h. die Funktion $F(\dots u_i \dots)$ muß in der Umgebung der „Anfangsparameter“ u_i^0 entwickelt werden, wobei die u_i^0 nahe genug den „wahren“ u_i sein müssen, um die zweiten und höheren Ableitungen vernachlässigbar klein zu machen.

Diese Linearisierung ergibt:

$$\begin{aligned} |F(\dots u_i \dots)| &= \sqrt{A(\dots u_i \dots)^2 + B(\dots u_i \dots)^2} \\ &= \sqrt{A(\dots u_i \dots)_0^2 + B(\dots u_i \dots)_0^2} \\ &\quad + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial A}{\partial u_i} \cdot \frac{|A|}{|F|} + \frac{\partial B}{\partial u_i} \cdot \frac{|B|}{|F|} \right)_0 \cdot \Delta u_i, \end{aligned} \quad (3)$$

symbolisch dargestellt als

$$|F| = |F|_0 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial |F|}{\partial u_i} \right)_0 \cdot \Delta u_i, \quad (4)$$

wobei der Index $_0$ bedeutet, daß der Ausdruck eine Konstante ist und für die speziellen Parameter $u_i = u_i^0$ auszurechnen ist. Gleichung (4) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\sqrt{w_H} (|F_{H, \text{beob.}}| - |F_{H, \text{ber.}}|_0) = \sqrt{w_H} (\Delta F_H)_0 = \sqrt{w_H} \sum_i \left(\frac{\partial |F_H|}{\partial u_i} \right)_0 \cdot \Delta u_i. \quad (5)$$

Ausführung der Variation gemäß Gleichung (2), d. h. Differentiation nach den Δu_i , liefert das System der „Normalgleichungen“ (6), deren

Zeilen- und Spaltenzahl gleich der Zahl m der zu variierenden Parameter ist:

$$\sum_{H=1}^s w_H \left(\frac{\partial |F_H|}{\partial u_j} \right)_0 \cdot \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial |F_H|}{\partial u_i} \right)_0 \cdot \Delta u_i = \sum_{H=1}^s w_H \left(\frac{\partial |F_H|}{\partial u_j} \right)_0 \cdot (|F_H|)_0, \\ \text{für } j = 1 \dots m. \quad (6)$$

Die Lösung dieser Normalgleichung für die Δu_i ergibt die verfeinerten Koordinaten $u_i^1 = u_i^0 + \Delta u_i$. Falls die nicht-diagonalen Glieder ($i \neq j$) gegen die Hauptdiagonale $i = j$ vernachlässigt werden können, vereinfacht sich (6) erheblich, und die Δu_i können sofort berechnet werden:

$$\Delta u_i = \frac{\sum_H w_H \left(\frac{\partial |F_H|}{\partial u_i} \right)_0 \cdot (|F_H|)_0}{\sum_H w_H \left(\frac{\partial |F_H|}{\partial u_i} \right)_0^2}. \quad (7)$$

Die Vernachlässigung der nicht-diagonalen Glieder ist, wie CRUICKSHANK¹³ gezeigt hat, unter folgenden Bedingungen möglich: Die Zahl der Beobachtungsgleichungen ist sehr groß gegenüber der Zahl der Parameter: die zu lokalisierenden Atome sind aufgelöst (dreidimensionale Verfeinerungen oder gut aufgelöste Projektionen); die Kristallachsen sind, zumindest nahezu, rechtwinklig (falls die letzte Bedingung nicht zutrifft, sind aber nur die Wechselwirkungen der verschiedenen Parameter eines Atoms von Bedeutung). Es sind nämlich die Ausdrücke der Form $\sum_H \left(\frac{\partial |F|}{\partial u_i} \right) \left(\frac{\partial |F|}{\partial u_j} \right)$ für $i \neq j$ sehr viel kleiner als für $i = j$, da im ersten Fall positive und negative Summanden auftreten, während sich im Fall $i = j$ alle Quadrate addieren. Bei Threonin⁶, Harnstoff¹⁴, $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁵ und Schwefel⁷ beträgt der Unterschied zwischen den Δu_i , berechnet unter Vernachlässigung der nicht-diagonalen Terme und derjenigen mit Einschluß der gesamten Matrix, im Mittel nur 0,003 Å, oder

¹³ D. W. J. CRUICKSHANK, On the relations between Fourier and least-squares methods of structure determination. *Acta Crystallogr.* **5** (1952) 511–518, (1952) besonders 514.

¹⁴ P. VAUGHAN and J. DONOHUE, The structure of urea. Interatomic distances and resonance in urea and related compounds. *Acta Crystallogr.* **5** 530–535.

¹⁵ S. C. ABRAHAMS, The crystal structure of barium tetrasulfide monohydrate. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 423–429.

¹⁶ D. P. SHOEMAKER, R. E. BARIEAU, J. DONOHUE and CHIA-SI-LU, The crystal structure of DL-serine. *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 241–256.

weniger. SHOEMAKER und Mitarbeiter¹⁶ haben gezeigt, daß mehrere (in praktischen Fällen etwa 2 oder 3) Verfeinerungsschritte mit nur Diagonalgliedern äquivalent sind einem Zyklus mit Einschluß der gesamten Matrix, so daß die genannten Vernachlässigungen [ebenso wie die Fehler, welche durch Abbruch der Reihenentwicklung (3) entstehen] nicht das Ergebnis beeinflussen, sondern lediglich den Weg dahin verzögern können.

Die endgültigen Parameter sind erst dann erreicht, wenn völlige „Konvergenz“¹⁷ eingetreten ist, d. h., wenn in weiteren Zyklen die Δu_i ihre Vorzeichen ändern und innerhalb enger Grenzen oszillieren. Eine Verfeinerung kann nicht als „konvergiert“ abgebrochen werden, wenn die Parameteränderungen noch von der gleichen Größenordnung wie die zu erwartenden Fehler auf Grund der Meßungenauigkeiten sind, da dieser vorzeitige Abbruch eine wesentliche systematische Verschiebung der Fehlerkugel darstellt. Konvergenz ist erst dann erreicht, wenn diese Verschiebungen klein gegen den Radius der Fehlerkugel sind (siehe hierzu Tab. 3 und ¹⁸).

5. Verfeinerungsrechnungen bei Diglycinhydrochlorid

Für die Verfeinerungen wurde ein Programm (NY XR 2) benutzt, welches von D. SAYRE (IBM New York) hergestellt¹⁹ und schon früher für eine erste Verfeinerung der hier vorliegenden Substanz benutzt worden war^{1,20}. Dieses Programm XR 2 ist eine Verbesserung des früheren XR 1, welches letzteres kürzlich von VAND und PEPINSKY²¹ erweitert worden ist. Viele der von diesen Autoren im Abschnitt

¹⁷ Das Wort „Konvergenz“ soll hier in Anlehnung an den englischen Sprachgebrauch in einem erweiterten Sinne verstanden werden: Es bezeichnet nicht nur die *Eigenschaft* eines Verfahrens zu „konvergieren“, sondern gleichzeitig auch den *Zustand* der Rechnung, bei dem die Verfeinerung zum Stillstand gekommen ist.

¹⁸ TH. HAHN, Systematische und willkürliche Fehler bei der Verfeinerung von Kristallstrukturen. Erscheint demnächst in Fortschr. Mineral.

¹⁹ P. H. FRIEDLÄNDER, W. LOVE and D. SAYRE, Least-squares refinement at high speed. Acta Crystallogr. 8 (1955) 732.

²⁰ TH. HAHN, Kristallographische Rechnungen mittels schneller elektronischer Ziffernrechenmaschinen. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1957, 112–116.

²¹ V. VAND and R. PEPINSKY, Modifications of SAYRE's IBM 704 machine least-squares program NY XR1 for refinement of crystal structures and some additional computational procedures. Z. Kristallogr. 111 (1959) 46–52.

„Alterations of NY XR 1 program“ aufgeführten Verbesserungen finden sich auch in dem hier benutzten Programm XR 2.

Es werden Beobachtungsgleichungen der Form

$$\sum_H |w_H K|F_{H, \text{beob.}}| \approx \sum_H |w_H| \sum_i f_{H,i} e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} e^{-B_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \quad (8)$$

auf Normalgleichungen (7) reduziert, also pro Atom drei Orts- und ein (isotroper) Temperaturparameter verfeinert. Außerdem wird nach jedem Zyklus der Skalenfaktor K verbessert mittels:

$$\Delta K = \frac{\sum_H w(|F_{\text{beob.}}| - |\Delta F|)}{\sum_H w|F_{\text{beob.}}|^2}.$$

(In dieser Form können Reflexe mit $F_{\text{beob.}} = 0$ den Skalenfaktor nicht stören.) Ferner werden der übliche Zuverlässigkeitsfaktor R und die Größe $R' = \frac{\sum_H w(K|F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}|)^2}{\sum_H w(K|F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}|)^2}$ berechnet. Die Änderung der Temperaturfaktoren B_i ist auf 0,5 Å für einen Zyklus beschränkt, und es ist dafür Sorge getragen, die empfindliche Wechselwirkung einer Erhöhung von B_i und Verkleinerung von K , durch welche der Ausdruck $\sum_H w(K|F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}|)^2$ verkleinert wird, zurückzudrängen.

Es standen etwa 950 Beobachtungsgleichungen zur Verfügung, mit denen die 44 Parameter der Nicht-Wasserstoffe und in einzelnen Zyklen auch noch die 44 Wasserstoff-Parameter verfeinert wurden. Letztere wurden aber in allen Fällen in die Berechnung der Struktur-faktoren einbezogen. Zunächst wurden die endgültigen Parameter der früheren Arbeit¹, hier S genannt, mit zwei Zyklen zu dem Parametersatz A verfeinert, wobei vor allem die Extinktionsfehler ausgeschlossen wurden. A wurde dann jeweils unter verschiedenen Bedingungen in zwei oder drei Zyklen zu weiteren Sätzen B , C und D verfeinert. Diese Schritte sind wie folgt charakterisiert:

$S \rightarrow A$: ohne Absorptionskorrektur, mit Einheitsgewichten, Ausschaltung von Extinktionsfehlern = Ausgangssatz für B , C und D ;

$A \rightarrow B$: mit Absorptionskorrektur, mit Einheitsgewichten;

$A \rightarrow C$: ohne Absorptionskorrektur, mit „wahren“ Gewichten;

$A \rightarrow D$: mit Absorptionskorrektur, mit „wahren“ Gewichten.

6. Ergebnisse der Verfeinerung

Aus Tab. 3 geht hervor, daß in allen Fällen Konvergenz der Parameter eingetreten ist: Die Änderung im 2. Zyklus beträgt weniger als 25% der im 1. In einem dritten Zyklus waren die mittleren Änderungen

Tabelle 3. *Parameteränderungen während der einzelnen Verfeinerungsschritte zur Prüfung der Konvergenz*

Verfeinerungsschritt	Mittlere Änderung		Maximale Änderung	
	im 1. Zyklus	im 2. Zyklus	im 1. Zyklus	im 2. Zyklus
$S \rightarrow A$	0,0053 Å	0,0010 Å	0,0170 Å	0,0041 Å
$A \rightarrow B$	0,0023	0,0005	0,0071	0,0015
$A \rightarrow C$	0,0054	0,0010	0,0155	0,0028
$A \rightarrow D$	0,0046	0,0010	0,0103	0,0025

erheblich kleiner als 0,001 Å, d. h. eine Größenordnung unter dem zu erwartenden Fehler auf Grund der Meßungenauigkeiten. Um im einzelnen die Wirkung der verschiedenen Verfeinerungen festzustellen, sind in Tab. 4 die Ortskoordinaten und Temperaturparameter, in Tab. 5 die Lageänderungen der Atome und in Tab. 6 die Atomabstände und Bindungswinkel während der Verfeinerung angegeben, während Tab. 7 eine Zusammenstellung der mittleren und maximalen Änderungen verschiedener charakteristischer Größen gibt.

Betrachten wir als erstes die Einflüsse der Absorptionskorrektur: Diese sollten sich im Unterschied der Parametersätze A und B sowie C und D äußern. Die mittleren Änderungen der einzelnen Größen (Tab. 7, Spalte 1) sind etwa halb so groß wie die mittleren Fehler (Spalte 4) und daher, selbst unter dem Gesichtspunkt ihres systematischen Charakters¹⁸, physikalisch kaum wesentlich. Anders ist dies allerdings für die großen Lageänderungen einzelner Atome (etwa C_3), so daß angenommen werden muß, daß die Größe der Absorption im vorliegenden Fall ($\mu_a \cdot r \approx 0,4$) gerade unterhalb der Bedeutsamkeitsschwelle liegt, daß aber für etwas größere Werte von $\mu_a \cdot r$ Nichtbeachtung der Absorption bereits zu merklichen Fehlern führt und das Ergebnis systematisch verfälscht. Neben der Veränderung der Atomlagen bewirkt die Absorption aber noch die im zweiten Abschnitt beschriebene Korrektur der Schichtlinien-Maßstabsfaktoren an den Wert 1: Für ein genaues Studium der Elektronendichte, insbesondere im Hinblick auf die Abweichung der Atome von der Kugelform und die genaue Lage der Wasserstoffe, ist gerade dieser Punkt von wesentlicher Bedeutung.

Den Einfluß der statistischen Gewichte zeigen die Unterschiede der Parametersätze A und C bzw. A und D , da bei diesen Verfeinerungsschritten „wahre“ an Stelle von Einheits-Gewichten eingeführt wurden, im ersten Fall ohne, im zweiten mit Absorptionskorrektur.

Tabelle 4. Atomkoordinaten und Temperaturparameter von Diglycinhydrochlorid während verschiedener Verfeinerungsschritte

Atom	Koordinate	Parametersatz			
		A	B	C	D
Cl	<i>x</i>	0,4254	0,4254	0,4252	0,4252
	<i>y</i>	0,0337	0,0337	0,0337	0,0337
	<i>z</i>	0,8369	0,8370	0,8368	0,8368
	<i>B</i>	1,80 Å ²	1,78 Å ²	1,87 Å ²	1,85 Å ²
C ₁	<i>x</i>	0,3562	0,3564	0,3555	0,3557
	<i>y</i>	0,3815	0,3813	0,3812	0,3812
	<i>z</i>	0,8631	0,8637	0,8607	0,8617
	<i>B</i>	1,58 Å ²	1,58 Å ²	1,60 Å ²	1,60 Å ²
C ₂	<i>x</i>	0,3629	0,3632	0,3640	0,3640
	<i>y</i>	0,4342	0,4345	0,4343	0,4340
	<i>z</i>	0,0779	0,0785	0,0813	0,0804
	<i>B</i>	1,75 Å ²	1,77 Å ²	1,82 Å ²	1,81 Å ²
C ₃	<i>x</i>	0,7269	0,7270	0,7267	0,7263
	<i>y</i>	0,2729	0,2727	0,2731	0,2731
	<i>z</i>	0,5139	0,5126	0,5141	0,5121
	<i>B</i>	1,64 Å ²	1,61 Å ²	1,74 Å ²	1,74 Å ²
C ₄	<i>x</i>	0,3216	0,3214	0,3222	0,3220
	<i>y</i>	0,1667	0,1663	0,1670	0,1669
	<i>z</i>	0,3617	0,3615	0,3598	0,3595
	<i>B</i>	1,73 Å ²	1,73 Å ²	1,95 Å ²	1,94 Å ²
N ₁	<i>x</i>	0,5337	0,5337	0,5325	0,5324
	<i>y</i>	0,4353	0,4353	0,4347	0,4349
	<i>z</i>	0,1867	0,1862	0,1877	0,1874
	<i>B</i>	2,16 Å ²	2,19 Å ²	2,18 Å ²	2,16 Å ²
N ₂	<i>x</i>	0,3995	0,3997	0,4005	0,4007
	<i>y</i>	0,1913	0,1912	0,1909	0,1909
	<i>z</i>	0,1197	0,1206	0,1181	0,1184
	<i>B</i>	1,88 Å ²	1,92 Å ²	1,94 Å ²	1,93 Å ²
O ₁	<i>x</i>	0,7204	0,7203	0,7216	0,7214
	<i>y</i>	0,1118	0,1119	0,1119	0,1117
	<i>z</i>	0,2708	0,2706	0,2715	0,2711
	<i>B</i>	1,96 Å ²	2,00 Å ²	2,00 Å ²	1,97 Å ²
O ₂	<i>x</i>	0,4613	0,4613	0,4616	0,4619
	<i>y</i>	0,3344	0,3345	0,3345	0,3346
	<i>z</i>	0,8257	0,8259	0,8240	0,8236
	<i>B</i>	2,42 Å ²	2,46 Å ²	2,48 Å ²	2,50 Å ²

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	Koordinate	Parametersatz			
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
O ₃	<i>x</i>	0,7198	0,7198	0,7203	0,7204
	<i>y</i>	0,2104	0,2103	0,2104	0,2103
	<i>z</i>	0,6171	0,6178	0,6187	0,6189
	<i>B</i>	1,97 Å ²	2,01 Å ²	2,06 Å ²	2,06 Å ²
O ₄	<i>x</i>	0,6630	0,6630	0,6633	0,6632
	<i>y</i>	0,2887	0,2886	0,2887	0,2887
	<i>z</i>	0,3006	0,3011	0,3026	0,3025
	<i>B</i>	1,88 Å ²	1,90 Å ²	2,00 Å ²	1,96 Å ²

Tabelle 5. Lageänderungen der Atome während der verschiedenen Verfeinerungsschritte

Charakterisierung des Verfeinerungsschritts	Mit Extinktionskorrektur, ohne Absorptionskorrektur, Einheitsgewichte	Mit Absorptionskorrektur, Einheitsgewichte	Ohne Absorptionskorrektur, „wahre“ Gewichte	Mit Absorptionskorrektur, „wahre“ Gewichte	Nur Einfluß der Absorptionskorrektur
Verfeinerungsschritt	<i>S</i> → <i>A</i>	<i>A</i> → <i>B</i>	<i>A</i> → <i>C</i>	<i>A</i> → <i>D</i>	Unterschiede <i>C</i> und <i>D</i>
Cl	0,0032 Å	0,0010 Å	0,0019 Å	0,0017 Å	0,0003 Å
C ₁	0,0088	0,0043	0,0154	0,0104	0,0068
C ₂	0,0159	0,0058	0,0209	0,0168	0,0063
C ₃	0,0063	0,0082	0,0037	0,0119	0,0117
C ₄	0,0153	0,0076	0,0119	0,0130	0,0026
N ₁	0,0169	0,0030	0,0152	0,0135	0,0030
N ₂	0,0159	0,0050	0,0139	0,0133	0,0026
O ₁	0,0091	0,0027	0,0104	0,0088	0,0032
O ₂	0,0072	0,0017	0,0093	0,0126	0,0028
O ₃	0,0036	0,0045	0,0094	0,0107	0,0011
O ₄	0,0062	0,0024	0,0112	0,0102	0,0019
Mittelwerte (ohne Cl)	0,0105 Å	0,0045 Å	0,0121 Å	0,0121 Å	0,0042 Å
Maximum	0,0169	0,0082	0,0209	0,0168	0,0117

Tabelle 6. *Atomabstände und Bindungswinkel in den beiden Glycin-Molekülen während der verschiedenen Verfeinerungsschritte*

Größe	Berechnet aus Parametersatz				
	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
C_2-N_1	1,522 Å	1,508 Å	1,504 Å	1,486 Å	1,487 Å
C_1-C_2	1,480	1,490	1,496	1,520	1,508
C_1-O_1	1,320	1,323	1,327	1,306	1,310
C_1-O_2	1,235	1,223	1,218	1,223	1,223
$\angle C_1-C_2-N_1$	109,2°	109,8°	109,5°	110,0°	110,2°
$\angle C_2-C_1-O_1$	112,9	112,9	112,7	113,4	113,3
$\angle C_2-C_1-O_2$	122,9	122,9	123,0	121,7	122,2
$\angle O_1-C_1-O_2$	124,1	124,1	124,2	124,8	124,7
C_4-N_2	1,528 Å	1,507 Å	1,504 Å	1,503 Å	1,502 Å
C_3-C_4	1,485	1,491	1,501	1,492	1,500
C_3-O_4	1,294	1,284	1,277	1,274	1,263
C_3-O_3	1,254	1,256	1,259	1,262	1,269
$\angle C_3-C_4-N_2$	112,1°	112,7°	112,5°	113,7°	114,0°
$\angle C_4-C_3-O_4$	116,0	116,3	116,2	116,9	117,2
$\angle C_4-C_3-O_3$	119,5	119,0	118,6	118,1	117,2
$\angle O_3-C_3-O_4$	124,4	124,7	125,2	125,0	125,7

Die Veränderungen der Atomlagen auf Grund der statistischen Gewichte von im Mittel 0,012 Å (Tab. 7), mit maximalen Werten bis zu 0,02 Å sind größer als die mittleren Fehler der Atomlagen in modernen Strukturbestimmungen und sicher nicht zu vernachlässigen. Tab. 4 zeigt, daß die Parameteränderungen von *A* nach *C* und *A* nach *D* gleiches Vorzeichen und im wesentlichen gleiche Größe haben, woraus folgt, daß die Einführung der Gewichte die Schwerpunkte der Atome um Beträge der Größenordnung 0,01 Å bis zu 0,02 Å, die Bindungslängen bzw. -winkel bis zu 0,03 Å bzw. 1,5° *systematisch* verändert. Während beim Vorhandensein nur willkürlicher Fehler statistische Bedeutsamkeitstests angewandt werden können, sind systematische Fehler von Einfluß, solange sie nicht vernachlässigbar klein sind, also auch, wenn sie Verschiebungen der Atomlagen hervorrufen, die statistisch noch nicht bedeutsam sind. Verschiebungen gleicher Größenordnung auf Grund statistischer Gewichte wurden auch beim rhombischen Schwefel⁷ und beim $Ce(JO_3)_4 \cdot H_2O$ gefunden⁹, wie an anderer Stelle berichtet wird¹⁸.

Die Ergebnisse, die hier für die Kleinste-Quadrate-Methode gewonnen wurden, müssen auch für die andere wesentlichere Verfeinerungsart, nämlich Elektronendichte- und Differenzsynthesen

Tabelle 7. *Mittlere und maximale Änderungen charakteristischer Größen während der einzelnen Verfeinerungsschritte (ohne Cl)*

	Einführung der Ab- sorptions- korrektur	Einführung wahrer an Stelle von Einheits- gewichten	Einführung der Ex- tinktions- korrektur	Mittlere Fehler auf Grund der Meßunge- nauigkeiten
Mittlere Parameteränderung	0,0021 Å	0,0062 Å	0,0055 Å	0,007 Å
Maximale Parameteränderung	0,0113	0,0184	0,0143	
Mittlere Atomlagenänderung	0,0044 Å	0,0121 Å	0,0105 Å	0,012 Å
Maximale Atomlagenänderung	0,0117	0,0209	0,0169	
Mittlere Atomabstandsänderung	0,005 Å	0,012 Å	0,009 Å	0,010 Å
Maximale Atomabstandsänderung	0,013	0,030	0,022	
Mittlere Bindungswinkeländerung	0,3°	0,7°	0,3°	1,0°
Maximale Bindungswinkeländerung	0,7	1,5	0,7	

gelten, da ja COCHRAN²² und in erweiterter Form CRUICKSHANK^{23,24} gezeigt haben, daß Kleinste-Quadrate- und Fourier-Methode äquivalent sind, wenn für beide entsprechende Gewichtssysteme angewandt werden. Bei letzterer sind aber bisher fast ausschließlich gleiche Gewichte für alle Koeffizienten benutzt worden, so daß anzunehmen ist, daß ein ähnlicher systematischer Fehler wie er für die Kleinste-Quadrate-Methode mit Einheitsgewichten gefunden wurde, auch für „ungewogene“ Fourier-Verfeinerungen besteht.

Ein Effekt dieser Art ist auch beim $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden worden^{9,18}: Hier sind die Mittelwerte der J—O- und O—O-Abstände für Fourier- und „ungewogene“ Kleinste-Quadrate-Verfeinerung praktisch

²² W. COCHRAN, The Fourier method of crystal-structure analysis. *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 138—142.

²³ D. W. J. CRUICKSHANK, The accuracy of atomic coordinates derived by least-squares and Fourier methods. *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 154—157.

²⁴ D. W. J. CRUICKSHANK, The convergence of the least-squares and Fourier-refinement methods. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 10—13.

gleich (mittlerer Unterschied 0,004 Å); beide zeigen aber zu den Ergebnissen der Kleinste-Quadrate-Rechnung mit individuellen Gewichten sogar statistisch „vielleicht bedeutungsvolle“ Unterschiede (mittlere Differenzen 0,015 bzw. 0,025 Å für $\langle \text{J}-\text{O} \rangle$ bzw. $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$).

Schließlich müssen wir noch den Schritt vom Parametersatz S zum Ausgangssatz A betrachten. Die Unterschiede zwischen diesen Parametern sind im wesentlichen durch die unterdrückte Extinktion hervorgerufen (s. Abschnitt 2). Die Größenordnung dieser Verschiebung ist wiederum 0,01 Å, obwohl nur 8 Reflexe für die Parameteränderung verantwortlich sind. Man erkennt daran, daß sich einzelne große Fehler in den Meßwerten ebenso stark auswirken können, wie kleinere Fehler (etwa Absorption oder ein falsches Gewichtssystem) bei vielen Reflexen, wobei in beiden Fällen wesentliche Koordinatenverfälschungen entstehen. Ein besonders krasser Fall dieser Art wird an anderer Stelle berichtet²⁵. Im Falle individueller Gewichte sind jedoch die Auswirkungen der Extinktionsfehler geringer als hier, da im allgemeinen großen F -Werten ohnehin ein kleines Gewicht zukommt. Lediglich bei Verwendung von Einheitsgewichten macht sich die Extinktion in dem geschilderten Ausmaß geltend.

Durch die besprochenen Verfeinerungsschritte sind die Parameter von systematischen Fehlern im wesentlichen gereinigt. Demnach ist D der beste vorliegende Parametersatz (Tab. 4), für den Tab. 8 die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren gibt.

7. Diskussion der Fehler

Der übliche Zuverlässigkeitsindex R , der ja die relative durchschnittliche Differenz der $F_{\text{beob.}}$ und der $F_{\text{ber.}}$ darstellt, fiel von 11,3 auf 9,80%. Wegen seiner geringen Empfindlichkeit ist er aber nur schlecht für die Beurteilung einer Verfeinerung geeignet. Sinnvoller ist die mittlere quadratische Abweichung der $F_{\text{beob.}}$ von den $F_{\text{ber.}}$, nämlich¹²

$$\varepsilon(F) = \sqrt{\frac{\sum w (\Delta F)^2}{s-m} \cdot \frac{s}{\sum w}}$$

(hierbei stellt der zweite Faktor unter der Wurzel eine „Normierung“ der Gewichte auf den Mittelwert $\bar{w} = 1$ dar) bzw. dessen relativer Wert $R_1 = \frac{\varepsilon(F)}{\langle |F| \rangle}$.

²⁵ TH. HAHN, Verfeinerung von Kristallstrukturen mit nicht aufgelösten Projektionen. Z. Kristallogr. **111** (1959) 161–171.

Tabelle 8

h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}
0	2	0	-20,7	0,0	20,7	17,2	3	7	0	0,0	-15,1	15,1	17,9	6	8	0	-1,8	0,0	1,8	2,4
0	4	0	9,5	0,0	9,5	18,5	3	8	0	0,0	19,6	19,6	21,5	6	9	0	15,4	0,0	15,4	14,9
0	6	0	9,5	0,0	9,5	16,8	3	9	0	0,0	5,4	5,4	7,5	6	10	0	4,2	0,0	4,2	2,9
0	8	0	-40,3	0,0	40,3	38,5	3	10	0	0,0	-29,1	29,1	28,9	6	11	0	-8,8	0,0	8,8	10,0
0	10	0	3,5	0,0	3,5	8,1	3	11	0	0,0	-11,8	11,8	12,5	6	12	0	17,0	0,0	17,0	16,3
0	12	0	-42,7	0,0	42,7	42,6	3	12	0	0,0	4,1	4,1	4,8	6	13	0	17,8	0,0	17,8	15,5
0	14	0	-13,3	0,0	13,3	13,8	3	13	0	0,0	-41,4	41,4	42,5	6	14	0	20,0	0,0	20,0	19,9
0	16	0	-19,7	0,0	19,7	22,9	3	14	0	0,0	7,6	7,6	8,2	6	15	0	4,8	0,0	4,8	4,1
0	18	0	10,0	0,0	10,0	9,9	3	15	0	0,0	-7,5	7,5	9,3	6	16	0	12,3	0,0	12,3	11,8
0	20	0	-15,6	0,0	15,6	17,7	3	16	0	0,0	-7,0	7,0	6,1	6	17	0	-6,8	0,0	6,8	9,3
0	22	0	-16,3	0,0	16,3	19,6	3	17	0	0,0	-22,7	22,7	24,1	6	18	0	14,7	0,0	14,7	14,5
							3	18	0	0,0	0,1	0,1	2,3							
1	1	0	0,0	-3,4	3,4	5,3	3	19	0	0,0	-5,8	5,8	4,8	7	1	0	0,0	3,6	3,6	2,4
1	2	0	0,0	21,4	21,4	20,5	3	20	0	0,0	4,1	4,1	6,5	7	2	0	0,0	31,0	31,0	27,3
1	3	0	0,0	7,5	7,5	14,3	3	21	0	0,0	-0,9	0,9	1,9	7	3	0	0,0	1,3	1,3	2,3
1	4	0	0,0	3,6	3,6	4,3								7	4	0	0,0	15,7	15,7	17,2
1	5	0	0,0	72,7	72,7	58 *	4	0	0	0,0	1,0	1,0	1,9	7	5	0	0,0	-6,5	6,8	7,9
1	6	0	0,0	-26,6	26,6	30,1	4	1	0	0,0	47,5	0,0	47,5	7	6	0	0,0	20,0	20,0	17,0
1	7	0	0,0	-12,5	12,5	9,5	4	2	0	0,0	-16,9	0,0	16,9	7	7	0	0,0	-9,4	9,4	10,7
1	8	0	0,0	-30,3	30,3	30,4	4	3	0	0,0	-13,1	0,0	13,1	7	8	0	0,0	7,6	7,6	8,2
1	9	0	0,0	-22,1	22,1	23,4	4	4	0	0,0	-6,6	0,0	6,6	7	9	0	0,0	1,8	1,8	< 1,6
1	10	0	0,0	-33,2	33,2	32,9	4	5	0	0,0	19,3	0,0	19,3	7	10	0	0,0	19,8	19,8	17,7
1	11	0	0,0	-11,9	11,9	12,6	4	6	0	0,0	-10,6	0,0	10,6	7	11	0	0,0	-2,6	2,9	3,4
1	12	0	0,0	-34,7	34,7	35,9	4	7	0	0,0	28,8	0,0	28,8	7	12	0	0,0	13,6	13,6	11,1
1	13	0	0,0	4,2	4,2	5,2	4	8	0	0,0	10,0	0,0	10,0	7	13	0	0,0	5,0	5,0	4,8
1	14	0	0,0	-2,3	2,3	1,2	4	9	0	0,0	15,2	0,0	15,2	7	14	0	0,0	-10,0	10,0	11,0
1	15	0	0,0	-17,0	17,0	18,8	4	10	0	0,0	1,1	0,0	1,1	7	15	0	0,0	6,6	6,6	6,3
1	16	0	0,0	2,2	2,2	4,0	4	11	0	0,0	39,0	0,0	39,0	7	16	0	0,0	-0,3	0,3	0,8
1	17	0	0,0	-12,8	12,8	13,1	4	12	0	0,0	8,8	0,0	8,8	8	0	0	-12,7	0,0	12,7	12,0
1	18	0	0,0	15,1	15,1	16,8	4	13	0	0,0	2,6	0,0	2,6	8	1	0	0,0	9,2	0,0	9,2
1	19	0	0,0	-10,8	10,8	13,0	4	14	0	0,0	6,8	0,0	6,8	8	2	0	0,0	-9,6	0,0	9,6
1	20	0	0,0	25,0	25,0	26,5	4	15	0	0,0	6,4	0,0	6,4	8	3	0	0,0	-2,2	0,0	2,2
1	21	0	0,0	5,1	-5,1	7,8	4	16	0	0,0	-5,6	0,0	5,6	8	4	0	0,0	-9,8	0,0	9,8
1	22	0	0,0	6,9	6,9	8,3	4	17	0	0,0	-14,7	0,0	14,7	8	5	0	0,0	-16,5	0,0	16,5
							4	18	0	0,0	11,3	0,0	11,3	8	6	0	0,0	-13,1	0,0	13,1
2	0	0	-15,9	0,0	15,9	10,9	4	19	0	0,0	-14,0	0,0	14,0	8	7	0	0,0	-18,7	0,0	18,7
2	1	0	26,8	0,0	26,8	16,0	4	20	0	0,0	1,0	0,0	1,0	8	8	0	0,0	3,3	0,0	3,3
2	2	0	72,2	0,0	72,2	42 *								8	9	0	0,0	-1,4	0,0	1,4
2	3	0	52,7	0,0	52,7	48,5	5	1	0	0,0	25,6	25,6	27,1	8	10	0	0,0	8,2	0,0	8,2
2	4	0	7,6	0,0	7,6	10,5	5	2	0	0,0	3,1	3,1	4,3	8	11	0	0,0	-3,5	0,0	3,5
2	5	0	-6,4	0,0	6,4	5,0	5	3	0	0,0	47,5	47,5	45,3	8	12	0	0,0	4,4	0,0	4,4
2	6	0	31,1	0,0	31,1	29,9	5	4	0	0,0	7,4	7,4	8,2	8	13	0	0,0	0,7	0,0	0,7
2	7	0	53,6	0,0	53,6	49,1	5	5	0	0,0	-16,2	16,2	17,6	9	1	0	0,0	-19,3	19,3	16,1
2	8	0	-30,4	0,0	30,4	30,1	5	6	0	0,0	33,1	33,1	31,7	9	2	0	0,0	-7,5	7,5	6,7
2	9	0	25,6	0,0	25,6	25,1	5	7	0	0,0	-2,8	2,8	5,6	9	3	0	0,0	-2,3	2,3	2,3
2	10	0	-40,7	0,0	40,7	41,1	5	8	0	0,0	20,0	20,0	19,1	9	4	0	0,0	11,0	11,0	9,2
2	11	0	-2,9	0,0	2,9	2,7	5	9	0	0,0	-9,9	9,9	10,3	9	5	0	0,0	-6,4	6,4	5,7
2	12	0	14,0	0,0	14,0	14,7	5	10	0	0,0	7,0	7,0	9,2	9	6	0	0,0	3,2	3,2	4,0
2	13	0	23,4	0,0	23,4	25,1	5	11	0	0,0	-18,7	18,7	20,8	9	7	0	0,0	-5,8	5,8	6,2
2	14	0	-17,2	0,0	17,2	16,5	5	12	0	0,0	5,0	5,0	5,3	9	8	0	0,0	14,0	14,0	11,0
2	15	0	-15,4	0,0	15,4	15,2	5	13	0	0,0	-9,7	9,7	10,5	9	9	0	0,0	7,5	7,5	6,3
2	16	0	-0,9	0,0	0,9	1,5	5	14	0	0,0	2,8	2,8	6,3	10	0	0	-6,0	0,0	6,0	5,5
2	17	0	1,7	0,0	1,7	3,4	5	15	0	0,0	-2,4	2,4	2,3	10	1	0	0,0	-9,1	0,0	9,1
2	18	0	-17,3	0,0	17,3	18,4	5	16	0	0,0	1,0	1,0	2,4	10	2	0	0,0	-2,7	0,0	2,7
2	19	0	-5,2	0,0	5,2	5,9	5	17	0	0,0	1,6	1,6	2,5	10	3	0	0,0	-6,4	0,0	6,4
2	20	0	-2,2	0,0	2,2	1,9	5	18	0	0,0	-2,8	2,8	1,9							
2	21	0	-10,8	0,0	10,8	11,7	6	0	0	0,0	-18,5	0,0	18,5							
2	22	0	1,1	0,0	1,1	2,3	6	1	0	0,0	-19,1	0,0	19,1							
							6	2	0	0,0	-19,2	0,0	19,2							
3	1	0	0,0	62,5	62,5	57,7	6	3	0	0,0	-6,7	0,0	6,7	0	1	1	0,0	-6,0	0,0	6,0
3	2	0	0,0	19,2	19,2	22,1	6	4	0	0,0	-17,8	0,0	17,8	0	2	1	0,0	-22,6	0,0	22,6
3	3	0	0,0	20,4	20,4	25,2	6	5	0	0,0	-12,0	0,0	12,0	0	3	1	0,0	74,0	74,0	55 *
3	4	0	0,0	-19,1	19,1	22,0	6	6	0	0,0	-5,0	0,0	5,0	0	4	1	68,1	0,0	68,1	5 *
3	5	0	0,0	21,8	21,8	23,7	6	7	0	0,0	21,4	22,2		0	5	1	0,0	15,9	15,9	18,7
3	6	0	0,0	-11,0	11,0	14,6								0	6	1	105,7	0,0	105,7	57 *

Tabelle 8 (Fortsetzung)

h k l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h k l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h k l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}
0 7 1	0,0	34,1	34,1	35,0	3 1 1	-16,4	18,6	24,8	25,6	6 1 1	-2,5	-1,2	2,8	2,8
0 8 1	-2,5	0,0	2,5	4,5	3 2 1	-2,6	-21,5	21,6	22,2	6 2 1	-3,8	9,8	10,5	9,6
0 9 1	0,0	10,7	10,7	12,5	3 3 1	-3,7	12,1	12,7	15,6	6 3 1	-5,5	-3,5	6,5	3,9
0 10 1	28,7	0,0	28,7	27,9	3 4 1	-9,8	-2,6	10,2	13,3	6 4 1	-15,0	-10,6	18,4	18,2
0 11 1	0,0	-3,5	3,5	3,9	3 5 1	9,9	31,3	32,8	31,6	6 5 1	8,6	-2,9	9,1	9,7
0 12 1	-10,2	0,0	10,2	15,6	3 6 1	-24,1	21,8	32,5	30,9	6 6 1	-8,3	-3,9	9,1	8,0
0 13 1	0,0	9,2	9,2	11,2	3 7 1	-5,7	40,1	40,5	40,7	6 7 1	-8,7	-20,2	22,0	20,5
0 14 1	-4,3	0,0	4,3	4,5	3 8 1	-14,5	-9,1	17,1	18,4	6 8 1	-27,6	-5,6	28,2	27,8
0 15 1	0,0	-10,6	10,6	17,8	3 9 1	1,5	24,6	24,7	26,1	6 9 1	-17,1	-5,6	18,0	15,5
0 16 1	21,6	0,0	21,6	22,0	3 10 1	-11,5	2,3	11,7	12,5	6 10 1	-11,3	-0,6	11,3	11,1
0 17 1	0,0	13,4	13,4	13,5	3 11 1	0,9	5,1	5,2	5,6	6 11 1	2,9	-6,4	7,0	5,5
0 18 1	-10,7	0,0	10,7	17,4	3 12 1	-7,6	3,4	8,4	6,9	6 12 1	-7,9	4,6	9,1	7,9
0 19 1	0,0	-5,8	5,8	6,8	3 13 1	4,9	2,1	5,3	4,5	6 13 1	18,0	-8,0	19,7	19,7
0 20 1	-4,3	0,0	4,3	10,4	3 14 1	-4,4	-6,2	7,6	8,1	6 14 1	-7,8	1,3	7,9	8,1
0 21 1	0,0	-2,5	2,5	5,7	3 15 1	-1,0	9,0	9,1	10,4	6 15 1	6,0	1,5	6,1	5,5
0 22 1	-11,5	0,0	11,5	10,9	3 16 1	5,4	-11,5	12,7	14,3	6 16 1	7,2	12,8	14,6	14,2
1 1 1	0,0	4,7	4,7	6,2	3 17 1	-1,8	-10,8	11,0	11,7	6 17 1	1,6	1,7	2,3	2,3
1 1 1	4,1	14,6	15,2	14,5	3 18 1	0,8	3,7	3,8	5,7	7 0 1	0,0	-18,8	18,8	16,3
1 2 1	11,1	24,6	30,1	31,9	3 19 1	-0,9	-5,9	6,0	6,9	7 1 1	16,4	12,8	20,8	19,6
1 3 1	-18,3	34,5	43,5	42,5	3 20 1	14,0	0,0	14,0	15,0	7 2 1	7,4	-9,1	11,7	11,3
1 4 1	1,8	7,7	7,5	10,5	3 21 1	5,1	-11,2	12,3	13,0	7 3 1	10,4	-4,1	11,2	8,6
1 5 1	-29,6	7,7	30,4	21,3	4 0 1	0,0	-3,5	3,5	5,8	7 4 1	-11,7	-26,7	29,1	25,7
1 6 1	-15,7	74,1	33,5	15,2	4 1 1	-11,3	-24,6	27,1	29,1	7 5 1	-0,6	3,0	3,1	3,6
1 7 1	3,2	-19,5	19,8	11,3	4 2 1	-8,2	-17,3	19,2	18,7	7 6 1	3,2	-5,5	6,4	5,7
1 8 1	-4,9	19,7	19,4	13,7	4 3 1	-18,0	-0,6	18,0	20,1	7 7 1	-0,4	5,2	5,2	4,9
1 9 1	-10,0	21,4	23,7	17,1	4 4 1	-5,6	1,0	5,7	6,2	7 8 1	5,5	14,2	15,3	16,1
1 10 1	-5,0	-14,2	20,0	15,4	4 5 1	-33,7	-14,5	36,7	36,6	7 9 1	-4,6	-10,0	11,1	10,2
1 11 1	7,4	26,9	27,1	27,6	4 6 1	1,5	-25,2	25,2	25,6	7 10 1	-2,5	10,0	10,3	10,5
1 12 1	-15,0	-8,7	18,1	12,0	4 7 1	5,7	0,0	5,7	7,1	7 11 1	-8,2	-2,0	8,4	9,1
1 13 1	18,4	0,0	18,6	19,9	4 8 1	-7,2	7,1	10,1	9,9	7 12 1	7,5	10,4	12,8	11,4
1 14 1	8,7	-25,5	28,7	19,0	4 9 1	-6,2	1,5	6,3	6,8	7 13 1	-4,8	-7,5	8,9	10,2
1 15 1	-7	-7,3	14,1	13,6	4 10 1	-8,9	12,1	15,0	15,9	7 14 1	-0,1	-0,1	0,1	< 1,2
1 16 1	-7,9	-20,7	24,1	25,2	4 11 1	20,4	-12,0	23,6	24,5	7 15 1	-6,7	2,3	7,1	6,0
1 17 1	14,5	-8,2	10,7	18,3	4 12 1	-3,1	-3,6	4,8	4,8	7 16 1	-0,6	15,1	15,2	10,9
1 18 1	10,5	-6,3	13,4	10,6	4 13 1	14,8	7,0	16,4	17,3	8 0 1	0,0	12,2	12,2	9,6
1 19 1	0,0	-1,1	8,4	9,5	4 14 1	-7,3	20,3	21,6	22,3	8 1 1	20,4	1,6	20,5	18,8
1 20 1	0,8	-6,6	7,5	9,6	4 15 1	13,6	2,1	13,8	14,9	8 2 1	-4,6	-3,5	5,8	5,5
1 21 1	-6,1	-1,8	6,4	8,4	4 16 1	5,8	7,5	9,5	8,6	8 3 1	-0,2	0,5	0,5	2,6
1 22 1	0,1	1,3	1,3	2,3	4 17 1	20,3	-1,1	20,3	20,2	8 4 1	-9,7	10,2	14,1	13,0
2 0 1	0,0	75,2	75,2	62 *	4 18 1	5,6	8,7	10,4	10,4	8 5 1	-3,3	-7,1	7,8	6,9
2 1 1	-7,9	60,4	61,6	56,6	4 19 1	3,7	-2,5	4,4	3,5	8 6 1	-10,1	0,5	10,1	9,6
2 2 1	23,8	-0,4	23,8	29,0	4 20 1	-0,5	1,3	1,4	1,7	8 7 1	3,1	-4,5	5,4	5,9
2 3 1	-71,9	-15,1	73,4	68,7	5 0 1	0,0	-24,0	24,0	26,0	8 8 1	-5,5	-3,9	6,8	5,9
2 4 1	68,9	-15,6	70,7	65,2	5 1 1	15,6	4,9	16,4	16,6	8 9 1	-0,7	-8,4	8,4	6,8
2 5 1	23,4	14,7	27,5	28,4	5 2 1	-18,4	-25,7	31,6	30,7	8 10 1	-15,4	1,1	15,4	13,3
2 6 1	-14,6	1,7	14,7	13,3	5 3 1	-4,9	33,8	34,1	35,2	8 11 1	-6,4	-6,1	8,9	7,1
2 7 1	-14,8	19,4	24,5	25,8	5 4 1	-14,4	-0,1	14,4	17,1	8 12 1	-7,9	-5,2	9,4	6,9
2 8 1	17,2	5,9	19,8	21,7	5 5 1	14,8	8,4	17,0	15,7	8 13 1	-5,7	-2,8	6,4	3,5
2 9 1	8,6	0,8	8,7	8,9	5 6 1	-12,6	3,9	13,2	11,8	9 0 1	0,0	-5,3	5,3	5,2
2 10 1	15,1	-5,8	16,2	15,1	5 7 1	1,2	24,1	24,2	24,2	9 1 1	2,2	6,2	6,6	6,7
2 11 1	13,7	7,6	15,7	15,6	5 8 1	-3,5	-7,1	7,9	8,0	9 2 1	8,4	-10,9	13,7	11,5
2 12 1	11,0	20,1	22,9	23,7	5 9 1	-7,9	15,0	17,0	16,9	9 3 1	6,1	-4,8	7,7	7,5
2 13 1	11,8	-2,9	12,1	12,8	5 10 1	-5,5	8,2	9,9	8,6	9 4 1	4,6	4,6	6,5	6,1
2 14 1	-4,1	3,8	5,6	7,3	5 11 1	3,3	-11,8	12,2	13,6	9 5 1	0,2	-13,4	13,4	11,1
2 15 1	16,8	6,5	18,1	18,1	5 12 1	-3,7	10,0	10,7	10,0	9 6 1	7,4	-1,5	7,6	6,5
2 16 1	-11,9	1,9	12,0	15,5	5 13 1	-12,3	15,4	19,7	18,5	9 7 1	-1,5	-7,2	7,3	5,5
2 17 1	9,9	-10,1	14,2	15,7	5 14 1	8,3	13,6	16,0	15,5	9 8 1	3,6	-4,2	5,5	3,0
2 18 1	4,1	4,6	6,2	7,0	5 15 1	-3,8	-6,0	7,1	8,1	9 9 1	1,2	-10,4	10,5	7,0
2 19 1	11,2	2,1	11,3	13,1	5 16 1	-2,8	9,5	9,9	10,7	10 0 1	0,0	-3,0	3,0	2,3
2 20 1	-4,4	4,4	6,3	6,7	5 17 1	-7,4	-4,4	8,6	10,7	10 1 1	9,2	-1,0	9,2	5,3
2 21 1	-3,8	-4,4	5,8	5,3	5 18 1	1,8	-0,2	1,8	2,7	10 2 1	-0,9	10,6	10,6	3,4
3 0 1	0,0	36,3	36,3	39,9	6 0 1	0,0	-5,8	5,8	5,2					

Tabelle 8 (Fortsetzung)

h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}					
0	4	3	18,6	0,0	18,6	18,9	3	6	3	24,8	1,4	24,8	25,9	6	14	3	-	0,4	-	6,0	6,1	7,1			
0	5	3	0,0	-	24,8	24,8	26,2	3	7	3	9,8	-	12,0	15,5	14,5										
0	6	3	-	5,1	0,0	5,1	4,8	3	8	3	29,4	-	12,3	31,8	31,5	7	0	3	0,0	-	9,2	9,2	7,9		
0	7	3	0,0	-	29,3	29,3	29,2	3	9	3	9,0	6,3	11,0	8,6	7	1	3	-	16,5	0,8	16,5	13,8			
0	8	3	-	4,1	0,0	4,1	4,0	3	10	3	5,8	-	12,4	13,7	12,0	7	2	3	-	10,5	-	2,5	10,8	11,2	
0	9	3	0,0	-	27,7	27,7	28,0	3	11	3	-	4,2	13,1	13,8	14,8	7	3	3	-	17,5	-	0,2	17,5	15,2	
0	10	3	4,9	0,0	4,9	7,0		3	12	3	13,7	11,8	18,1	19,2	7	4	3	15,6	-	0,0	15,6	15,2			
0	11	3	0,0	-	1,4	1,4	2,5	3	13	3	-	7,3	-	0,2	7,3	7	5	3	0,2	0,1	0,3	< 1,3			
0	12	3	-	0,8	0,0	0,8	3,3	3	14	3	-	3,1	1,1	3,3	4,2	7	6	3	-	6,7	5,5	8,7	7,4		
0	13	3	0,0	-	12,1	12,1	11,8	3	15	3	-	9,1	1,0	9,1	9,9	7	7	3	-	9,8	-	1,6	9,9	9,4	
0	14	3	-	0,4	0,0	0,4	1,6	3	16	3	1,9	5,6	5,9	6,4	7	8	3	-	2,8	1,7	3,2	2,6			
0	15	3	0,0	-	9,1	9,1	11,5	3	17	3	2,4	-	8,4	8,7	9,4	7	9	3	10,3	-	2,1	10,5	9,5		
0	16	3	-	1,4	0,0	1,4	1,6	3	18	3	-	5,8	-	2,4	6,3	7	10	3	-	2,2	-	0,5	2,3	7,4	
0	17	3	0,0	-	1,4	1,4	2,4								7	11	3	5,4	3,8	0,6	6,6				
0	18	3	-	2,2	0,0	2,2	4,8	4	0	3	0,0	23,4	23,4	25,2	7	12	3	-	3,5	1,5	3,8	4,6			
0	19	3	0,0	-	4,4	4,4	4,4	4	1	3	-	8,5	-	2,7	8,9	8,4									
								4	2	3	11,3	16,0	19,6	19,1	8	0	3	0,0	-	7,3	7,3	4,8			
1	0	3	0,0	-	0,4	0,4	< 1,7	4	3	3	3,7	9,8	10,5	12,0	8	1	3	-	6,6	-	2,8	7,1	5,7		
1	1	3	10,7	-	36,1	37,6	39,0	4	4	3	-	18,0	13,2	22,3	23,5	8	2	3	2,5	-	13,3	13,6	11,6		
1	2	3	1,5	2,9	3,3	3,3	1,9	4	5	3	7,2	-	1,9	7,5	8,9	8	3	3	6,1	-	8,7	10,6	9,4		
1	3	3	32,5	3,5	32,6	32,2		4	6	3	-	3,0	23,4	23,6	23,7	8	4	3	1,5	-	4,4	4,6	3,3		
1	4	3	14,1	0,8	14,2	15,3		4	7	3	-	4,6	0,3	4,6	6,2	8	5	3	-	3,0	11,2	11,6	9,1		
1	5	3	23,5	-	4,7	24,0	24,6	4	8	3	-	8,3	-	5,0	9,7	8	6	3	1,8	-	1,5	2,3	2,9		
1	6	3	21,6	-	8,1	23,1	22,6	4	9	3	-	2,3	6,0	6,4	6,5	8	7	3	8,6	11,1	14,0	8,6			
1	7	3	-	4,4	-	1,0	4,5	5,3	4	10	3	9,9	-	18,9	21,3	22,0	8	8	3	-	0,7	7,1	7,2	5,0	
1	8	3	-	0,5	10,0	10,0	10,4		4	11	3	0,6	17,6	17,7	17,9	8	9	3	-	2,5	9,7	10,0	6,2		
1	9	3	6,1	14,7	15,9	15,4		4	12	3	12,3	0,4	12,3	10,8											
1	10	3	15,1	2,8	15,3	16,8		4	13	3	2,6	2,6	3,7	5,0	0	0	4	-	30,8	0,0	30,8	32,8			
1	11	3	-	14,0	-	9,0	16,6	17,9	4	14	3	-	4,4	-	23,2	23,6	23,5	0	1	4	0,0	19,0	19,0	20,1	
1	12	3	2,7	-	8,0	8,4	7,7		4	15	3	4,7	-	7,7	9,0	7,9	0	2	4	-	4,0	0,0	4,0	5,3	
1	13	3	-	23,9	7,5	25,1	26,5		4	16	3	-	1,8	-	16,8	16,9	16,4	0	3	4	0,0	25,9	25,9	25,2	
1	14	3	1,1	0,9	1,4	2,3		4	17	3	-	2,4	2,8	3,7	4,3	0	4	4	-	6,3	0,0	6,3	8,0		
1	15	3	-	11,2	-	1,5	11,3	13,4								0	5	4	0,0	-	3,8	3,8	4,4		
1	16	3	-	0,7	-	3,9	3,9	4,0	5	0	3	0,0	18,4	18,4	11,7	0	6	4	-	18,5	0,0	18,5	18,1		
1	17	3	-	21,1	7,4	21,4	22,3		5	1	3	-	25,4	-	3,8	25,7	25,1	0	7	4	0,0	5,0	5,0	4,8	
1	18	3	-	2,4	2,0	3,2	3,8		5	2	3	18,7	-	6,5	19,8	19,9	0	8	4	17,9	0,0	17,9	19,8		
1	19	3	-	10,1	-	5,1	11,3	12,3	5	3	3	-	0,7	-	2,2	2,3	3,5	0	9	4	0,0	-	6,2	6,2	8,1
									5	4	3	10,6	0,4	10,6	11,5	0	10	4	3,8	0,0	3,8	4,0			
2	0	3	0,0	45,8	45,8	46,7		5	5	3	-	14,4	5,7	15,5	15,8	0	11	4	0,0	-	6,8	6,8	6,9		
2	1	3	-	0,7	-	30,6	30,6	31,2	5	6	3	22,3	-	5,9	23,0	22,5	0	12	4	8,8	0,0	8,8	11,4		
2	2	3	-	13,0	7,6	15,1	16,4		5	7	3	4,2	8,3	9,3	9,9	0	13	4	0,0	-	17,9	17,9	17,9		
2	3	3	-	15,3	-	17,2	23,1	24,5	5	8	3	-	1,6	-	4,9	5,2	5,2	0	14	4	8,7	0,0	8,7	9,9	
2	4	3	-	3,8	12,2	12,8	15,4		5	9	3	7,6	-	2,1	7,9	7,6	0	15	4	0,0	-	11,3	11,3	13,7	
2	5	3	2,1	-	6,4	6,7	8,7		5	10	3	21,6	9,6	23,7	21,4	0	16	4	2,8	0,0	2,8	2,8	2,2		
2	6	3	0,5	10,2	10,2	10,9		5	11	3	7,0	-	7,2	10,1	9,9	0	17	4	0,0	-	7,5	7,5	9,2		
2	7	3	9,5	-	30,4	31,9	32,0		5	12	3	2,7	-	7,1	7,6	6,4									
2	8	3	12,4	-	2,0	12,6	13,0		5	13	3	8,0	-	1,2	8,1	7,3	1	0	4	-	6,1	0,0	6,1	6,0	
2	9	3	7,0	-	2,6	7,5	7,9		5	14	3	-	3,2	2,9	4,3	4,6	1	1	4	17,9	-	7,5	19,4	20,3	
2	10	3	-	3,9	3,5	5,2	4,8		5	15	3	12,1	3,8	12,7	12,5	1	2	4	-	18,6	4,3	19,1	22,1		
2	11	3	6,7	-	5,7	8,8	9,5		5	16	3	-	2,3	3,4	4,1	4,8	1	3	4	5,5	-	6,1	8,2	9,7	
2	12	3	-	4,2	-	26,6	26,6									1	4	4	0,8	-	1,8	2,0	2,1		
2	13	3	-	10,5	-	3,1	10,9	11,3	6	0	3	0,0	2,6	2,6	1,6	1	5	4	5,9	6,5	8,8	11,7			
2	14	3	7,9	-	15,3	17,2	17,1		6	1	3	4,7	12,4	13,3	14,3	1	6	4	-	6,4	22,3	23,2	22,4		
2	15	3	-	3,3	-	0,1	3,3	2,8	6	2	3	-	5,6	3,7	6,7	7,5	1	7	4	21,9	-	14,9	26,5	25,9	
2	16	3	-	1,0	-	11,7	11,7	11,8	6	3	3	-	1,8	-	0,2	1,8	2,5	1	8	4	6,6	8,7	11,0	11,0	
2	17	3	1,8	6,4	6,6	8,5		6	4	3	1,7	1,7	2,4	1,6	1	9	4	13,7	13,1	19,0	20,8				
2	18	3	-	0,0	-	9,4	9,4	10,9	6	5	3	-	2,9	16,7	16,9	16,5	1	10	4	13,9	5,9	15,0	16,2		
2	19	3	-	0,8	2,5	2,6	4,1		6	6	3	0,9	8,9	9,0	8,2	1	11	4	11,6	-	10,5	15,7	15,4		
									6	7	3	-	5,0	23,5	24,0	22,6	1	12	4	-	3,7	7,6	8,5	9,4	
3	0	3	0,0	-	7,0	7,0	4,0		6	8	3	2,6	-	0,4	2,6	3,2	1	13	4	7,4	10,4	12,8	13,9		
3	1	3	1,3	5,4	5,6	7,1		6	9	3	3,9	11,4	12,1	10,9	1	14	4	7,4	1,6	7,6	8,6				
3	2	3	3,0	13,1	13,5	14,6		6	10	3	-	6,8	-	1,4	6,9	5,7	1	15	4	1,0	8,4	8,4	9,6		
3	3	3	1,5	-	0,1	1,5	2,5		6	11	3	-	0,9	10,3	10,4	10,4	1	16	4	-	1,0	0,8	1,3	2,9	
3	4	3	30,7	0,6	30,8	30,4		6	12	3	-	1,1	-	1,8	2,1	2,4	1	17	4	-	8,8	0,5	8,8	10,4	
3	5	3	-	5,9	-	0,7	6,0	7,2	6	13	3	0,5	5,4	5,4	5,5										

Tabelle 8 (Fortsetzung)

h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}	h	k	l	A _{ber.}	B _{ber.}	F _{ber.}	F _{beob.}
1	4	6	3,3	-12,8	13,2	14,3	2	1	6	2,5	1,9	3,1	3,6	3	0	6	6,7	0,0	6,7	6,0
1	5	6	2,8	4,3	5,2	6,3	2	2	6	12,0	-1,7	12,1	11,6	3	1	6	2,3	11,6	11,8	13,5
1	6	6	0,4	-11,3	11,3	11,9	2	3	6	7,0	-2,0	7,3	6,7	3	2	6	4,7	1,5	4,9	4,5
1	7	6	-1,7	-6,4	6,6	6,7	2	4	6	-0,2	3,8	3,8	5,3	3	3	6	-3,4	17,9	18,2	16,6
1	8	6	-2,1	-11,4	11,6	11,5	2	5	6	1,3	-0,5	1,4	2,4	3	4	6	-2,1	1,5	2,6	2,0
							2	6	6	2,6	-0,2	2,6	2,2	3	5	6	6,4	3,5	7,3	5,3
2	0	6	12,3	0,0	12,3	11,4	2	7	6	9,1	0,3	9,1	7,5							

* F_{beob.} --Wert stark durch Extinktion geschwächt (vgl. Text).

$\varepsilon(F)$ fiel von 2,26 auf 1,65 abs. Einheiten, R_1 von 18,0 auf 13,2%. Es läßt sich abschätzen, daß nur etwa $\frac{1}{3}$ dieses restlichen Fehlers auf Meßfehlern beruht, der Rest ist durch systematische Fehler im „Modell“ der Struktur, wie nicht angemessene f -Kurven, vernachlässigte anisotrope Atomschwingungen, Ladungseffekte usw., bedingt und kann im Prinzip durch geeignete Ansätze eliminiert werden.

Die Standard-Abweichung $\sigma(u_i)$ in den Parametern ergibt sich zu¹²:

$$\sigma(u_i) = \varepsilon(F) \cdot \sqrt{D_{ii}^{-1}} = \varepsilon(F) \cdot \sqrt{\frac{|A_{ii}|}{|D|}}, \quad (10)$$

wobei $|D|$ die Determinante, D^{-1} die inverse Matrix und $|A_{ii}|$ die i -te Hauptunterdeterminante des Systems der Normalgleichungen (6) sind. Sind wiederum die nicht-diagonalen Glieder vernachlässigbar, so vereinfachen sich die obigen Ausdrücke, ähnlich wie Gleichung (7), zu:

$$\sigma(u_i) = \sqrt{\frac{\Sigma w (\Delta F)^2}{(s-m) \cdot \Sigma w \left(\frac{\partial F}{\partial u_i} \right)^2}}. \quad (11)$$

Daß auch bei der Berechnung der $\sigma(u_i)$, nicht nur der u_i , diese Vernachlässigung erlaubt ist, hat kürzlich CROMER²⁶ gezeigt, der auf eine Korrektur für den Fall eines nicht-rechtwinkligen Achsenkreuzes angibt.

Die statistischen Fehler $\sigma(u_i)$ wurden durch ein kleines Zusatzprogramm bestimmt. Für alle Atome stimmen die drei Koordinatenfehler praktisch überein, d.h. die Fehler bilden eine Kugel um den Atomschwerpunkt. Der Radius dieser Kugel ist wiederum für alle chemisch gleichen Atome gleich. Es können demnach die mittleren Parameterfehler wie folgt charakterisiert werden:

²⁶ D. T. CROMER, The crystal structure of NaSb. Acta Crystallogr. **12** (1959) 41–45.

$$\text{Cl: } \sigma(x) \approx \sigma(y) \approx \sigma(z) = 0,002 \text{ \AA}; \quad \sigma(B) = 0,03 \text{ \AA}^2$$

$$\text{O: } \sigma(x) \approx \sigma(y) \approx \sigma(z) = 0,006 \text{ \AA}; \quad \sigma(B) = 0,10 \text{ \AA}^2$$

$$\text{N: } \sigma(x) \approx \sigma(y) \approx \sigma(z) = 0,007 \text{ \AA}; \quad \sigma(B) = 0,12 \text{ \AA}^2$$

$$\text{C: } \sigma(x) \approx \sigma(y) \approx \sigma(z) = 0,008 \text{ \AA}; \quad \sigma(B) = 0,13 \text{ \AA}^2$$

Für die letzten drei Atome kann also 0,007 Å als ein repräsentativer Wert des Parameterfehlers angesehen werden. Daraus ergibt sich als mittlerer Fehler der Bindungslänge $\frac{1}{2}\bar{\sigma}(x) = 0,010 \text{ \AA}$ und als wahrscheinlicher Fehler 0,007 Å. Das Dreifache des wahrscheinlichen Fehlers wird gewöhnlich als Fehlergrenze, hier also 0,02 Å, angenommen. Der entsprechende mittlere Fehler der Bindungswinkel in der Nähe von 110° ist 1,0°.

8. Verfeinerung der Wasserstoff-Parameter

Es wurden zwei weitere Rechnungen mit absorptionskorrigierten *F*-Werten durchgeführt, bei denen die Wasserstoffatome nicht nur in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, sondern auch ihre Parameter variiert wurden, einmal mit Einheitsgewichten, zum anderen mit individuellen Gewichten. In beiden Fällen änderten sich die H-Koordinaten erheblich und die mittleren Parameterverschiebungen der Wasserstoffatome fielen von etwa 0,18 Å im ersten auf 0,06 Å im dritten Zyklus (maximale Werte 0,50 Å bzw. 0,20 Å). Die Temperaturkoeffizienten *B* dagegen stiegen in einzelnen Fällen, vor allem bei H₇ und H₈ stark an, bei anderen Atomen pendelten sie von Zyklus zu Zyklus mit recht großer Amplitude. (Der *R*-Faktor fiel nur um etwa 0,3₀.)

Die Änderungen der Atomabstände und Bindungswinkel der Wasserstoffatome in den beiden Verfeinerungen gegenüber den „chemisch sinnvollen“ Werten sind erheblich: Im Mittel 0,20 Å (Maximum 0,40 Å) für die Abstände, 8° (Maximum 23°) für die Winkel. Da auch die Ergebnisse der beiden Rechnungen untereinander größere Unterschiede aufweisen, kann von einer systematischen Verfeinerung nicht gesprochen werden. Als einzige Tendenz ist eine Vergrößerung der Bindungslängen über die chemisch erwarteten Werte hinaus zu erkennen, während die Winkel ziemlich gleichmäßig um den Tetraederwert schwanken. Ähnliche Effekte wurden kürzlich bei der Verfeinerung von Diketopiperazin²⁷ gefunden; es scheint demnach, daß Wasserstoff-Verfeinerungen mit der Kleinste-Quadrat-Methode nur mit großer Vor-

²⁷ R. DEGEILH and R. E. MARSH, A refinement of the crystal structure of diketopiperazine (2,5-piperazinedione). *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 1007—1015.

sicht unternommen werden können. Sicher ist eine wesentliche Voraussetzung dazu die genaue Einbeziehung der anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffe, da die Effekte der Wasserstoffe von letzteren leicht verdeckt werden können.

9. Chemische Diskussion der Ergebnisse

Die in Tab. 6 aufgeführten Atomabstände und Bindungswinkel zeigen erhebliche Veränderungen auf Grund der verschiedenen Korrekturen. Insbesondere finden wir für die großen Änderungen (z. B. bei C_2-N_1 , C_1-C_2 , C_3-O_1 , $\angle C_3-C_1-N_2$) einen systematischen Gang von den Parametern *S* zum endgültigen Satz *D*. Zwischen *S* und *D* besteht ein mittlerer Unterschied von 0,020 Å bzw. $1,1^\circ$ für Bindungslängen bzw. -winkel mit maximalen Werten von 0,035 Å bzw. $2,3^\circ$. Es haben sich also die Moleküldimensionen durch die Korrektur systematischer Einflüsse um erhebliche Beträge, verglichen mit den zufälligen Fehlern, verschoben, während die letzteren im Verlaufe der Verfeinerung nur wenig kleiner wurden.

Im einzelnen sind folgende Veränderungen von Interesse: Die beiden C—N-Bindungen sind erheblich verkürzt, von 1,522 zu 1,487 Å und von 1,528 zu 1,502 Å. Während die früheren Werte länger waren als der bei Aminosäure-Zwitterionen gefundene Mittelwert² von 1,50 Å, stimmt nunmehr die Länge von 1,502 im Molekül II ausgezeichnet damit überein, während sich die andere C—N-Bindung von 1,487 Å sogar dem beim Glycin¹⁰ gefundenen Wert von 1,474 Å, der ja einer normalen C—N-Einfachbindung entspricht, nähert. (Nach wie vor ist aber Glycin der einzige Fall, bei dem der C—NH₃⁺-Abstand statistisch bedeutungsvoll kürzer ist als der angeführte Mittelwert.)

Zusammen mit der Verkürzung der C—N-Bindung trat eine Verlängerung der zentralen C—C-Bindung ein, allerdings um etwas kleinere Beträge. Die neuen Werte von 1,508 und 1,500 sind nur noch wenig kürzer als der Mittelwert² dieser Bindungslängen von 1,52 Å, aber deutlich kleiner als die C—C-Einfachbindung von 1,54 Å und deuten so ein geringes Maß von „Hyperkonjugation“ in den beiden Glycin-Molekülen an.

Von besonderem Interesse ist schließlich das Resonanzverhalten der beiden Carboxylgruppen. In Tab. 9 sind die gemessenen und berechneten Atomabstände und Bindungswinkel sowie Doppelbindungsanteile zusammengestellt, wie sie sich aus den in einer anderen Arbeit² angestellten Überlegungen ergeben. Die beiden Glycin-Moleküle sind chemisch nicht gleichwertig, vielmehr ist I ein

Tabelle 9. Struktur der Carboxylgruppen in den beiden Glycin-Molekülen

Molekül	Größe	Gefundener Wert	Berechneter Wert	Doppelbindungscharakter
I	C_1-C_2	1,508 Å	1,510 Å	6%
	$\angle O_1-C_1-O_2$	124,7°	124,3°	94%
	C_1-O_1	1,310 Å	1,310 Å	21%
	C_1-O_2	1,223 Å	1,226 Å	73%
	$\angle C_2-C_1-O_1$	113,3°	113,5°	6 + 20%
	$\angle C_2-C_1-O_2$	122,2°	122,1°	6 + 74%
II	C_3-C_4	1,500 Å	1,500 Å	8%
	$\angle O_3-C_3-O_4$	125,7°	124,0°	92%
	C_3-O_4	1,263 Å	1,267 Å	46%
	C_3-O_3	1,269 Å	1,267 Å	46%
	$\angle C_4-C_3-O_4$	117,2°	117,9°	8 + 46%
	$\angle C_4-C_3-O_3$	117,2°	117,9°	8 + 46%

„wahres“ Glycin-Molekül mit der Carboxylgruppe $-COOH$, während II ein Zwitterion mit $-COO^-$ ist. Dementsprechend zeigt Molekül II eine symmetrische Struktur und damit eine symmetrisch verteilte Bindungsstärke mit einem geringen Hyperkonjugationsanteil von 8%. Man erkennt die ausgezeichnete Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Bindungslängen (mit $C-O^- = 1,425$ Å und $C=C = 1,205$ Å). Lediglich der $\angle O_3-C_3-O_4$ (und dementsprechend die beiden $\angle C-C-O$) sind größer bzw. kleiner als auf Grund der Bindungslänge zu erwarten ist. Die nunmehrige Symmetrie dieses Carboxyliums steht im Einklang mit dem fast gleichstarken Zug der Wasserstoffbindungen an beiden Sauerstoffen: Auf Grund der bisherigen Daten^{1,2} bestand ein gewisser Widerspruch, da eine der beiden $C-O$ -Bindungen stärker als die andere war. Beim Molekül I besteht ein „Hyperkonjugationsanteil“ von 6%, ausgezeichnet durch alle Daten belegt, besonders durch die in diesem Bereich empfindliche $C-C$ -Bindungslänge. Es läßt sich jedoch die Struktur dieser Carboxylgruppe nicht sehr gut mit den Einfach- und Doppelbindungswerten $C-O = 1,395$ Å und $C=O = 1,185$ Å, wie für eine normale $COOH$ -Gruppe, beschreiben, sondern für die Doppelbindungslänge gibt der Wert 1,205 Å (wie bei der COO^- -Gruppe) bessere Übereinstimmung. Diese intermediäre Stellung ist schon früher vermutet worden², aber durch die vorliegende Verfeinerung wird sie bestätigt. Diglycinhydrochlorid ist die erste genau untersuchte Verbindung, bei der ein „wahres“ Molekül und ein Zwitterion nebeneinander im Kristall vorkommen, so-

daß ein Vergleich mit anderen Substanzen nicht möglich ist. Wahrscheinlich ist aber die kurze (2,57 Å) O...O-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Carboxylgruppen der Grund für dieses Verhalten.

Schließlich sind in Tab. 10 noch die neuen Längen und Donorwinkel der Wasserstoffbindungen angegeben. Da aber keine prinzipiellen Änderungen eingetreten sind, sei auf die frühere Diskussion hingewiesen¹.

Mein herzlicher Dank gilt der „Spende zur Förderung der Forschung“ der Firma IBM, durch die die Rechnungen auf der IBM 704 in Paris ermöglicht wurden.

Weiterhin danke ich den Mitgliedern des Rechenzentrums Paris, insbesondere Mme. F. CHASLES und M. P. BARAZÈRE, für ihre Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen. Nicht zuletzt möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Hilfe und Herrn Prof. Dr. H. O'DANIEL für seine Unterstützung dieser Arbeiten meinen Dank abstatten.

Tabelle 10. Bindungslängen und Donorwinkel der Wasserstoffbindungen in Diglycinhydrochlorid

	Längen	Donorwinkel
O ₁ ...O ₃	2,57 Å	109,1°
N ₁ ...O ₄	2,91	114,3
N ₁ ...Cl ^I	3,34	114,8
N ₁ ...Cl ^{III}	3,12	153,5
N ₁ ...Cl ^{III}	3,26	77,1
N ₂ ...O ₄ ^I	2,94	101,4
N ₂ ...Cl	3,22	100,0
N ₂ ...O ₄ ^{II}	2,99	113,7
N ₂ ...O ₂	3,07	138,8*

* Der entsprechende Winkel in Tab. 6 der früheren Arbeit¹ sollte 139° sein; durch einen Schreibfehler wurde dort 130° angegeben.

The crystal structure of natrolite*

By W. M. MEIER

Gates and Crellin Laboratories, California Institute of Technology
Pasadena, California

With 5 figures

(Received September 4, 1959)

Auszug

Eine genaue Strukturbestimmung von Natrolith, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mittels Fourier-Synthesen und der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einer Bestätigung der von PAULING und TAYLOR vorgeschlagenen Struktur. Wasserstoffbrücken von 2,85 bzw. 2,99 Å Länge verbinden die Wassermoleküle mit Sauerstoffatomen des Alumosilikatgerüsts. Die Strukturbestimmung lieferte folgende Atomabstände: $1,62 \pm 0,01$ Å für die tetraedrische Si—O-Bindung, $1,75 \pm 0,02$ Å für die tetraedrische Al—O-Bindung und $2,37 \pm 0,02$ Å für die Na—O-Bindung.

Die Öffnungen zwischen benachbarten Ketten der Faserzeolithe formen ziemlich weite Kanäle, die die Struktur durchziehen. Die beobachteten Austauschvorgänge sind auf diese Kanäle zurückzuführen und nicht, wie dies lange vermutet wurde, auf die viel engeren, parallel zur Faserachse verlaufenden Kanäle.

Abstract

The structure of natrolite, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, proposed by PAULING and TAYLOR has been confirmed and refined by Fourier and least-squares methods using three-dimensional data obtained with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The water is linked to oxygen atoms of the framework by hydrogen bonds having a length of 2.85 and 2.99 Å, respectively. The refined structure gives interatomic distances of 1.62 ± 0.01 Å for the tetrahedral Si—O bond, 1.75 ± 0.02 Å for the tetrahedral Al—O bond, and 2.37 ± 0.02 Å for the Na—O bond.

The openings between neighboring chains of the fibrous zeolites provide a system of open, intersecting channels. The dehydration and cation exchange phenomena must be attributed to these channels and not, as has long been supposed, to the much narrower channels parallel to the fiber axis.

* Contribution No. 2485 from the Gates and Crellin Laboratories of Chemistry.

Introduction

The general features of many zeolite structures are sufficiently well known to provide possible explanations of their molecular-sieve and cation-exchange properties. More precise information about these structures is needed, however, to gain a full understanding of the nature of these porous crystals. Natrolite, a representative member of the fibrous zeolites, appeared to be well suited for a precise x-ray investigation with modern methods in order to further our knowledge of zeolite structures.

The structure of natrolite, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, was first proposed by PAULING (1930). It consists of characteristic chains of AlO_4 and

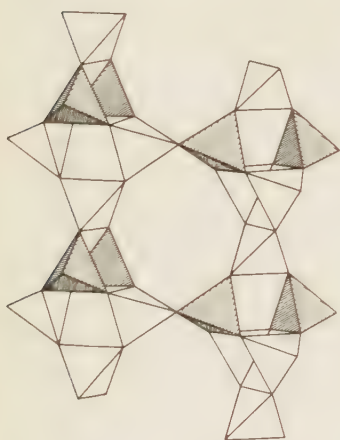


Fig. 1

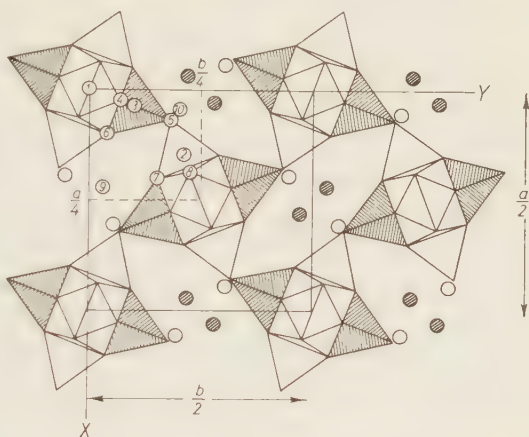


Fig. 2

Fig. 1. The chains in natrolite. The lower SiO_4 tetrahedra of a chain are linked to the upper AlO_4 tetrahedra (shaded) of neighboring chains.

Fig. 2. (001) projection of the natrolite structure. The repeat distances are $a/2$ and $b/2$ in this projection. The AlO_4 tetrahedra have been shaded. The notation used for the atoms of the asymmetric unit is as follows:

- | | | | | |
|---------------------|-----------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 1. Si_I | 3. Al | 5. O_{II} | 7. O_{IV} | 9. Na |
| 2. Si_{II} | 4. O_I | 6. O_{III} | 8. O_V | 10. H_2O |

SiO_4 tetrahedra which are linked together in the way shown in Figs. 1 and 2. TAYLOR, MEEK and JACKSON (1933) subsequently determined the approximate locations of all the atoms in the structure. They calculated structure factors for a number of reflections and found good agreement with the observed values¹. This seemed to indicate that the

¹ The atomic coordinates given by TAYLOR *et al.* give a disagreement factor of 0.31 for the observable $hk0$ reflections.

structure was essentially correct. It was also demonstrated by TAYLOR (1934) that the chains found in natrolite can be linked in three different ways to give the structures of natrolite, thomsonite, and edingtonite.

Experimental work

The natrolite crystals used in this investigation were perfectly clear prisms of about 0.1 mm thickness from Aussig, Bohemia. Their composition was checked by a flamespectrometric determination of the cation content². The analysis gave $15.8 \pm 0.3\%$ Na_2O , which is only slightly below the expected value of 16.3% based on the formula. In addition 0.04% K_2O was found but no other cations such as calcium could be detected.

Unit cell and space group

The unit cell of natrolite is orthorhombic and contains 8 formula units of $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ according to previous workers. Accurate cell dimensions were obtained from rotation photographs of the Straumanis type with the crystal rotating around the c axis. Values of a and b were calculated from high-angle reflections and the results plotted against $\sin^2\theta$ to allow for absorption and other corrections. The cell constant c was determined by means of the layer-line spacings. The cell dimensions obtained

$$a = 18.30 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$b = 18.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 6.60 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

are in agreement with the established values of $a = 18.3$, $b = 18.6$, and $c = 6.6 \text{ \AA}$. A different specimen of natrolite from Tick Canyon, California, gave the same cell constants within the limits of error.

The observed reflections clearly indicate a face-centered lattice, and the absence of reflections $h0l$ and $0kl$ with $h + l \neq 4n$ and $k + l \neq 4n$, respectively, defines the space group as $C_{2v}^{19}-Fdd2$. A weak spot corresponding to the forbidden reflection 402 gave rise to some doubt as to the correct space group in earlier investigations (HALLA and MEHL, 1930; HEY and BANNISTER, 1933). This weak reflection has also been observed and has been identified as a double reflection from the planes $\bar{1}11$ and $5\bar{1}1$ (Renninger effect).

² I am grateful to Mr. A. A. CHODOS, Division of Geological Sciences, California Institute of Technology, for practical assistance in the determination.

Intensity measurements

Intensities were obtained from equi-inclination Weissenberg photographs around [001] using filtered Cu radiation. A full set of three-dimensional data was collected using a small crystal of 0.08 mm thickness and 0.3 mm length. The use of the triple-film technique and long and short exposures produced an intensity range of about 1 to 6000. The intensities were estimated visually by comparison with standard intensity scales prepared with the same crystal. Only 15 of the 300 possible reflections with even indices were found to have intensities below the limit of observation. The intensity values were corrected for Lorentz and polarization factors in the usual way. Corrections for absorption effects were not applied.

The observed structure factors were initially placed on an absolute scale by the method of WILSON, which also provided a provisional temperature factor of 1.1 \AA^2 . The scaling factors were further adjusted in the course of the refinement by comparison with the calculated structure factors.

Verification and refinement of the structure

Procedure

The testing and first refinement of the structure were carried out with the use of the $hk0$ data because of the centrosymmetry of the (001) projection. The subsequent refinement in three dimensions was largely determined by the fact that the structure factors for reflections of the *even* layers can be reduced to

$$\left. \begin{aligned} A &= 16 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ B &= 16 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz \end{aligned} \right\} \text{ for } h + k + l = 4n$$

and

$$\left. \begin{aligned} A &= -16 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ B &= -16 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{ for } h + k + l \\ &= 4n + 2 \end{aligned}$$

whereas the corresponding equations for reflections of the *odd* layers are considerably more complicated. The systematic refinement in three dimensions was therefore carried out by least-squares methods using the data from the even layers ($hk0$, $hk2$, and $hk4$) and the weighting system described by HUGHES (1941). Structure factors were finally calculated for the $hk1$ reflections to provide a check for the correctness of the z parameters which, strictly speaking, cannot be determined unambiguously on the basis of the even layers alone.

Hand calculations in the early stages of the refinement were followed by the use of the Datatron 205 electronic computer, at the California Institute of Technology, for the computation of Fourier syntheses, structure factors and least-squares parameter adjustments. The atomic scattering factors used in this study were those calculated by BERGHUIS *et al.* (1955) for Na and O, and TOMHE and STAM (1958) for Si and Al.

Testing of the structure

The positional parameters for the trial structure were derived on the basis of regular (Al,Si)O₄ tetrahedra of average dimension, and atomic scattering factors for Si were used in the beginning for both Si and Al positions in order to avoid any initial assumption about the Al—Si distribution. The positional parameters of the trial structure differed somewhat from the atomic coordinates given by TAYLOR, MEEK and JACKSON (1933). Calculated and observed structure factors for *hk*0 gave an R_1 factor³ of 0.37 for the 96 observable reflections, and provided the signs for 68 reflections. A Fourier synthesis using these reflections confirmed the general features of the trial structure and suggested some parameter changes. After three stages of refinement by means of F_o and $(F_o - F_c)$ Fourier syntheses it was evident that the SiO₄ and AlO₄ tetrahedra are ordered in the way proposed by PAULING and TAYLOR. Definite sites were accordingly assigned to the Al and Si atoms in the subsequent refinement.

Two-dimensional refinement

Two more refinement cycles by means of difference syntheses and the use of individual isotropic temperature factors lowered R_1 to 0.214. Further refinement was achieved by least-squares calculations using all the *hk*0 data. Individual isotropic temperature parameters were thereby used and shifts were also applied to the scaling factor. The R_1 factor was lowered to 0.077 in the course of seven such refinement cycles. The positional and temperature parameters obtained in this way are listed in Table 1.

Three-dimensional refinement

The three-dimensional refinement was also accomplished by means of the least-squares method. The *hk*2 and *hk*4 data were first refined independently in order to obtain sufficiently reliable values for the

³ Defined as $\sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$.

Table 1. *Parameters obtained by the separate refinement of the layer-line data*

		(<i>hk0</i>) <i>refinement</i>	(<i>hk2</i>) <i>refinement</i>	(<i>hk4</i>) <i>refinement</i>
(a) Positional parameters and <i>R</i> values				
Si _{II}	<i>x</i> ₂	0.1531	0.1535	0.1537
	<i>y</i> ₂	0.2114	0.2112	0.2116
	<i>z</i> ₂		0.6192	0.6172
Al	<i>x</i> ₃	0.0375	0.0375	0.0372
	<i>y</i> ₃	0.0937	0.0934	0.0934
	<i>z</i> ₃		0.6108	0.6118
O _I	<i>x</i> ₄	0.0225	0.0245	0.0234
	<i>y</i> ₄	0.0682	0.0688	0.0693
	<i>z</i> ₄		0.8508	0.8542
O _{II}	<i>x</i> ₅	0.0690	0.0712	0.0700
	<i>y</i> ₅	0.1840	0.1823	0.1826
	<i>z</i> ₅		0.6028	0.6004
O _{III}	<i>x</i> ₆	0.0987	0.0982	0.0987
	<i>y</i> ₆	0.0346	0.0345	0.0356
	<i>z</i> ₆		0.4965	0.4990
O _{IV}	<i>x</i> ₇	0.2060	0.2059	0.2064
	<i>y</i> ₇	0.1529	0.1525	0.1523
	<i>z</i> ₇		0.7270	0.7232
O _V	<i>x</i> ₈	0.1803	0.1782	0.1778
	<i>y</i> ₈	0.2266	0.2277	0.2283
	<i>z</i> ₈		0.3861	0.3847
Na	<i>x</i> ₉	0.2209	0.2206	0.2211
	<i>y</i> ₉	0.0302	0.0311	0.0308
	<i>z</i> ₉		0.6107	0.6123
H ₂ O	<i>x</i> ₁₀	0.0593	0.0579	0.0571
	<i>y</i> ₁₀	0.1874	0.1889	0.1886
	<i>z</i> ₁₀		0.1105	0.1100
	<i>R</i>	7.7%	7.0%	9.4%
(b) Thermal parameters <i>B</i> (in Å ²)				
Si _I		1.0	1.4	1.3
Si _{II}		0.8	1.1	1.1
Al		0.7	1.0	1.1
O _I		1.5	1.9	1.6
O _{II}		1.4	1.2	1.6
O _{III}		1.3	1.6	1.6
O _{IV}		1.0	1.3	1.4
O _V		1.5	2.2	1.6
Na		1.7	2.2	1.9
H ₂ O		2.9	2.9	2.4

respective scaling factors. Four cycles of refinements were carried out for each layer, and the disagreement factors attained were $R_2 = 0.070$ for $hk2$ and $R_3 = 0.094$ for $hk4$. The results in Table 1 show satisfactory agreement, on the whole, between the positional parameters derived from the different layers. The discrepancies in the temperature parameters, if significant at all, seem to indicate errors in the scaling, and possibly some anisotropy in the thermal vibrations.

The data from the even layers were eventually combined for the final least-squares refinement. A total of 9 very strong reflections in the small-angle region were left out in this refinement since they appeared to be strongly affected by absorption or extinction. Average values for the parameters (from Table 1) lead to an R factor of 0.090 for the 284 observable reflections with even indices. Six stages of refinement eventually lowered R to 0.083. The last cycle did not indicate any

Table 2. *Final parameters*

Atom	Final atomic coordinates (With standard deviations)			B values (in \AA^2)	Corresponding coordinates given by TAYLOR <i>et al.</i> (1933)		
	x	y	z		x	y	z
Si _I	0	0	0	1.07	0	0	0
Si _{II}	0.1532 (0.0002)	0.2112 (0.0002)	0.6181 (0.0010)	1.00	0.153	0.208	0.625
Al	0.0376 (0.0002)	0.0936 (0.0002)	0.6119 (0.0011)	1.12	0.036	0.089	0.625
O _I	0.0227 (0.0004)	0.0683 (0.0004)	0.8594 (0.0024)	1.81	0.014	0.067	0.875
O _{II}	0.0704 (0.0004)	0.1824 (0.0003)	0.6011 (0.0023)	1.10	0.069	0.181	0.625
O _{III}	0.0986 (0.0004)	0.0346 (0.0004)	0.4997 (0.0020)	1.55	0.097	0.042	0.500
O _{IV}	0.2063 (0.0002)	0.1526 (0.0004)	0.7166 (0.0022)	1.24	0.208	0.153	0.750
O _V	0.1799 (0.0002)	0.2272 (0.0004)	0.3860 (0.0020)	1.83	0.183	0.236	0.375
Na	0.2208 (0.0003)	0.0305 (0.0002)	0.6120 (0.0016)	2.00	0.222	0.028	0.625
H ₂ O	0.0564 (0.0005)	0.1893 (0.0004)	0.1085 (0.0038)	2.50	0.069	0.181	0.125

further decrease in the inaccuracy total $\sum w(F_o - F_c)^2$. The scaling factors of the individual layers were still subject to small adjustments in the last stages of the refinement. The final parameters are given in Table 2 as compared with the values found by TAYLOR.

Comparison of observed $hk1$ structure factors with the calculated values using the final parameters showed good agreement (Table 3) and resulted in a disagreement factor of 0.077 for the 103 observable reflections in the first layer line. The correctness of the z coordinates could thus be confirmed.

An $hk0$ Fourier synthesis based on the signs calculated from the final parameters is shown in Fig. 3.

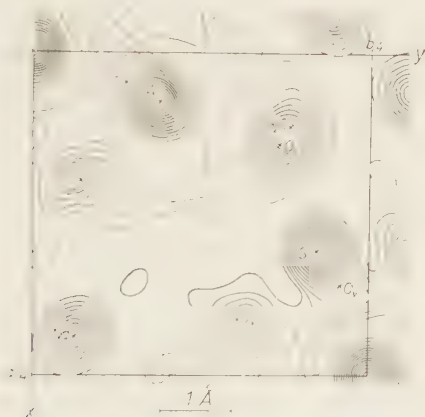


Fig. 3. Electron density projection along [001]. The contours are at intervals of 200 units = 2.35 eÅ^{-2} starting with zero (broken line).

Results

Standard deviations σ for the final atomic coordinates were calculated from the least-squares totals obtained in the last refinement cycle. They are listed with the coordinates in Table 2. The accuracy of the atomic positions of most atoms is around 0.005 Å for the x and y coordinates and somewhat over 0.01 Å for the z coordinates. The coordinates of the water molecules are by far the least accurate, with a σ -value of about 0.01 Å for x and y , and 0.025 Å for z .

Table 4 contains interatomic distances and bond angles together with estimated standard deviations. The standard deviations for the bond angles have values between 1° and 2° .

Table 3. *Observed and calculated structure factors*

<i>h k l</i>	$ F_o $	F_c	<i>h k l</i>	$ F_o $	F_c	<i>h k l</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>h k l</i>	F_o	$ F_c $
0 4 0	201	241	10 18 0	31	25	1 21 1	14	20	13 3 1	91	91
0 8 0	186	-176	10 20 0	24	14	1 23 1	60	50	13 5 1	143	153
0 12 0	29	-25							13 7 1	55	58
0 16 0	162	-166	12 0 0	39	-38	3 1 1	156	180	13 9 1	112	97
0 20 0	40	36	12 2 0	30	26	3 3 1	44	42	13 11 1	87	75
0 24 0	21	28	12 4 0	181	194	3 5 1	271	314	13 13 1	74	78
			12 6 0	118	121	3 7 1	69	58	13 15 1	48	45
2 2 0	166	191	12 8 0	28	26	3 9 1	64	60	13 17 1	< 14	12
2 4 0	165	178	12 10 0	50	42	3 11 1	42	82	13 19 1	22	19
2 6 0	92	-90	12 12 0	61	-58	3 13 1	81	80			
2 8 0	74	79	12 14 0	64	-65	3 15 1	74	76	15 1 1	156	184
2 10 0	232	239	12 16 0	101	98	3 17 1	< 18	23	15 3 1	93	92
2 12 0	56	-52	12 18 0	34	-29	3 19 1	76	38	15 5 1	70	66
2 14 0	< 10	-12	12 20 0	31	-23	3 21 1	63	54	15 7 1	67	57
2 16 0	43	-35				3 23 1	13	13	15 9 1	75	78
2 18 0	< 11	12	14 2 0	36	-35				15 11 1	89	86
2 20 0	< 10	3	14 4 0	58	-53	5 1 1	199	219	15 13 1	39	33
2 22 0	117	104	14 6 0	218	232	5 3 1	272	299	15 15 1	53	47
			14 8 0	29	28	5 5 1	10	12	15 17 1	72	42
4 0 0	170	194	14 10 0	16	14	5 7 1	29	28			
4 2 0	143	-136	14 12 0	15	19	5 9 1	106	98	17 1 1	89	97
4 4 0	92	-88	14 14 0	71	62	5 11 1	26	23	17 3 1	< 18	11
4 6 0	55	54	14 16 0	43	-36	5 13 1	137	149	17 5 1	92	86
4 8 0	72	65	14 18 0	36	29	5 15 1	71	66	17 7 1	52	46
4 10 0	251	283				5 17 1	81	77	17 9 1	57	59
4 12 0	201	203	16 0 0	161	-155	5 19 1	23	33	17 11 1	43	34
4 14 0	35	73	16 2 0	< 11	-7	5 21 1	57	50	17 13 1	30	25
4 16 0	40	40	16 4 0	< 11	15	5 23 1	51	55	17 15 1	48	45
4 18 0	66	-57	16 6 0	< 11	-7						
4 20 0	50	45	16 8 0	58	57	7 1 1	190	192	19 1 1	37	41
4 22 0	64	-51	16 10 0	33	31	7 3 1	52	42	19 3 1	< 16	14
			16 12 0	106	98	7 5 1	25	26	19 5 1	23	27
6 2 0	111	-111	16 14 0	45	38	7 7 1	145	152	19 7 1	46	38
6 4 0	70	-75	16 16 0	167	162	7 9 1	117	109	19 9 1	81	80
6 6 0	169	-161				7 11 1	62	61	19 11 1	66	67
6 8 0	24	-19	18 2 0	45	42	7 13 1	17	28	19 13 1	34	32
6 10 0	133	125	18 4 0	19	15	7 15 1	76	71			
6 12 0	91	-84	18 6 0	112	101	7 17 1	55	50	21 1 1	27	27
6 14 0	254	261	18 8 0	67	-60	7 19 1	49	47	21 3 1	66	60
6 16 0	< 11	11	18 10 0	24	21	7 21 1	55	61	21 5 1	44	45
6 18 0	127	121	18 12 0	23	19				21 7 1	50	53
6 20 0	101	89	18 14 0	< 6	-4	9 1 1	73	64	21 9 1	16	20
6 22 0	14	-9				9 3 1	37	33			
			20 0 0	70	66	9 5 1	104	102	23 1 1	33	40
8 0 0	162	-151	20 2 0	< 10	5	9 7 1	118	121	23 3 1	27	33
8 2 0	95	-101	20 4 0	48	44	9 9 1	189	193			
8 4 0	105	107	20 6 0	71	-60	9 11 1	98	102	0 2 2	145	175
8 6 0	< 8	-5	20 8 0	28	26	9 13 1	116	113	0 6 2	163	170
8 8 0	107	103	20 10 0	16	-14	9 15 1	108	100	0 10 2	237	263
8 10 0	89	83	20 12 0	34	-28	9 17 1	78	68	0 14 2	92	91
8 12 0	< 10	-8				9 19 1	89	89	0 18 2	78	85
8 14 0	< 11	-3	22 2 0	100	93	9 21 1	29	26	0 22 2	66	60
8 16 0	45	41	22 4 0	72	72						
8 18 0	72	65	22 6 0	10	-8	11 1 1	146	157	2 0 2	158	192
8 20 0	29	26	22 8 0	5	4	11 3 1	99	103	2 2 2	184	224
8 22 0	10	1				11 5 1	15	18	2 4 2	126	123
			1 3 1	155	166	11 7 1	64	60	2 6 2	170	194
10 2 0	227	238	1 5 1	197	200	11 9 1	103	99	2 8 2	65	59
10 4 0	257	-287	1 7 1	181	191	11 11 1	121	129	2 10 2	50	47
10 6 0	149	153	1 9 1	79	74	11 13 1	98	95	2 12 2	142	149
10 8 0	58	-51	1 11 1	147	156	11 15 1	67	54	2 14 2	20	19
10 10 0	185	-192	1 13 1	74	72	11 17 1	46	42	2 16 2	17	18
10 12 0	46	-33	1 15 1	173	185	11 19 1	76	71	2 18 2	94	98
10 14 0	19	-12	1 17 1	126	127				2 20 2	75	73
10 16 0	44	-37	1 19 1	< 17	17	13 1 1	64	71	2 22 2	44	41

Table 3 (*continued*)

<i>h k l</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>h k l</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>h k l</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>h k l</i>	$ F_o $	$ F_c $
4 2 2	144	158	12 2 2	103	105	0 4 4	28	24	8 16 4	53	46
4 4 2	130	120	12 4 2	101	111	0 8 4	173	192	8 18 4	97	106
4 6 2	40	38	12 6 2	112	117	0 12 4	76	80			
4 8 2	148	161	12 8 2	34	38	0 16 4	107	115	10 2 4	40	41
4 10 2	113	108	12 10 2	16	12	0 20 4	51	43	10 4 4	188	200
4 12 2	96	106	12 12 2	10	8				10 6 4	44	37
4 14 2	142	151	12 14 2	35	83	2 2 4	73	78	10 8 4	31	26
4 16 2	78	82	12 16 2	36	35	2 4 4	123	129	10 10 4	126	140
4 18 2	79	74	12 18 2	56	51	2 6 4	110	118	10 12 4	51	43
4 20 2	102	111				2 8 4	170	191	10 14 4	60	64
4 22 2	71	68	14 0 2	112	126	2 10 4	25	19	10 16 4	21	18
			14 2 2	30	30	2 12 4	52	50	10 18 4	14	14
6 0 2	132	129	14 4 2	137	154	2 14 4	48	46			
6 2 2	160	177	14 6 2	71	77	2 16 4	42	38	12 0 4	73	77
6 4 2	47	47	14 8 2	61	58	2 18 4	50	48	12 2 4	56	52
6 6 2	39	34	14 10 2	105	110	2 20 4	31	29	12 4 4	16	8
6 8 2	100	103	14 12 2	96	105				12 6 4	125	138
6 10 2	52	49	14 14 2	16	13	4 0 4	41	38	12 8 4	50	48
6 12 2	103	100	14 16 2	66	68	4 2 4	122	142	12 10 4	72	71
6 14 2	96	91	14 18 2	50	59	4 4 4	80	81	12 12 4	76	81
6 16 2	90	91				4 6 4	141	155	12 14 4	44	39
6 18 2	57	52	16 2 2	16	11	4 8 4	65	58	12 16 4	< 6	8
6 20 2	70	70	16 4 2	88	105	4 10 4	193	220			
6 22 2	37	36	16 6 2	84	86	4 12 4	18	16	14 2 4	60	64
			16 8 2	30	31	4 14 4	34	29	14 4 4	24	24
8 2 2	92	89	16 10 2	78	78	4 16 4	58	52	14 6 4	74	68
8 4 2	130	140	16 12 2	39	37	4 18 4	31	26	14 8 4	38	33
8 6 2	103	104	16 14 2	59	59	4 20 4	42	42	14 10 4	50	43
8 8 2	239	282	16 16 2	14	8				14 12 4	54	49
8 10 2	55	51				6 2 4	105	111	14 14 4	47	44
8 12 2	54	56	18 0 2	68	69	6 4 4	153	173			
8 14 2	77	78	18 2 2	87	94	6 6 4	148	164	16 0 4	125	137
8 16 2	57	53	18 4 2	61	64	6 8 4	36	33	16 2 4	34	29
8 18 2	52	51	18 6 2	59	64	6 10 4	18	13	16 4 4	46	42
8 20 2	40	39	18 8 2	39	40	6 12 4	124	130	16 6 4	47	49
			18 10 2	56	58	6 14 4	70	71	16 8 4	26	21
10 0 2	215	234	18 12 2	40	41	6 16 4	34	32	16 10 4	< 7	0
10 2 2	42	38	18 14 2	42	49	6 18 4	13	9	16 12 4	< 6	8
10 4 2	128	133				6 20 4	91	96			
10 6 2	22	18	20 2 2	90	95				18 2 4	41	40
10 8 2	98	102	20 4 2	76	86	8 0 4	125	139	18 4 4	15	19
10 10 2	119	118	20 6 2	49	45	8 2 4	158	180	18 6 4	29	27
10 12 2	41	42	20 8 2	44	43	8 4 4	69	64	18 8 4	106	118
10 14 2	109	117	20 10 2	44	48	8 6 4	61	64	18 10 4	37	42
10 16 2	73	73				8 8 4	36	36			
10 18 2	74	67	22 0 2	60	62	8 10 4	27	25	20 0 4	51	53
10 20 2	32	25	22 2 2	27	25	8 12 4	59	59	20 2 4	23	26
			22 4 2	39	38	8 14 4	44	38	20 4 4	20	25

The following average interatomic distances calculated from the data in Table 4 are of particular interest:

Si—O : 1.62 ± 0.01 Å

Al—O : 1.75 ± 0.02 Å

Na—O : 2.37 ± 0.02 Å

Na—H₂O: 2.38 ± 0.03 Å.

Table 4. *Interatomic distances and bond angles calculated from the final parameters*

<i>Interatomic distances in Å</i>			
SiO₄ tetrahedra:			
Si _I —O _I	1.63 ± 0.01	O _I —O _I	2.67 ± 0.02
Si _I —O _V	1.62 ± 0.01	O _I —O _V	2.64 ± 0.02
Si _{II} —O _{II}	1.61 ± 0.02	O _V —O _V	2.70 ± 0.02
Si _{II} —O _{III}	1.62 ± 0.02	O _{II} —O _{III}	2.60 ± 0.02
Si _{II} —O _{IV}	1.60 ± 0.02	O _{II} —O _{IV}	2.66 ± 0.02
Si _{II} —O _V	1.64 ± 0.02	O _{II} —O _V	2.60 ± 0.02
		O _{III} —O _{IV}	2.67 ± 0.02
		O _{III} —O _V	2.68 ± 0.02
		O _{IV} —O _V	2.63 ± 0.02
AlO₄ tetrahedra:			
Al—O _I	1.73 ± 0.02	O _I —O _{II}	2.86 ± 0.02
Al—O _{II}	1.76 ± 0.02	O _I —O _{III}	2.82 ± 0.02
Al—O _{III}	1.73 ± 0.02	O _I —O _{IV}	2.91 ± 0.02
Al—O _{IV}	1.77 ± 0.02	O _{II} —O _{III}	2.88 ± 0.02
		O _{II} —O _{IV}	2.78 ± 0.02
		O _{III} —O _{IV}	2.86 ± 0.02
Cations and water:			
Na—O _{III}	2.36 ± 0.02	H ₂ O—O _I	2.86 ± 0.04
Na—O _{IV}	2.39 ± 0.02	H ₂ O—O _{II}	3.26 ± 0.04
Na—H ₂ O(1)	2.40 ± 0.03	H ₂ O—O _{III}	3.95 ± 0.04
Na—H ₂ O(2)	2.36 ± 0.03	H ₂ O—O _{IV}	3.45 ± 0.04
Na—O _{II} (1)	2.51 ± 0.02	H ₂ O—O _V	2.99 ± 0.04
Na—O _{II} (2)	2.62 ± 0.02		
Na—Na	3.65 ± 0.02		
<i>Bond angles</i>			
O _I —Si _I —O _I	110.5°	O _I —Al—O _{II}	110.5°
O _I —Si _I —O _V	108.2°	O _I —Al—O _{III}	109.5°
O _I —Si _I —O _V	108.6°	O _I —Al—O _{IV}	113.1°
O _V —Si _I —O _V	112.8°	O _{II} —Al—O _{III}	111.0°
		O _{II} —Al—O _{IV}	108.1°
		O _{III} —Al—O _{IV}	109.6°
O _{II} —Si _{II} —O _{III}	107.4°	O _{III} —Na—O _{IV}	87.4°
O _{II} —Si _{II} —O _{IV}	111.8°	O _{III} —Na—H ₂ O(1)	92.2°
O _{II} —Si _{II} —O _V	106.7°	O _{IV} —Na—H ₂ O(2)	93.0°
O _{III} —Si _{II} —O _{IV}	111.7°	H ₂ O—Na—H ₂ O	141.7°
O _{III} —Si _{II} —O _V	110.8°		
O _{IV} —Si _{II} —O _V	108.8°	O _I —H ₂ O—O _V	134.5°
Si _I —O _V —Si _{II}	143.4°		
Si _I —O _I —Al	162.3°		
Si _{II} —O _{II} —Al	129.1°		
Si _{II} —O _{III} —Al	138.7°		

Discussion of the structure

The aluminosilicate framework of natrolite has several interesting features. The dehydration and cation exchange phenomena have long been attributed to the channels parallel to the c axis (TAYLOR, 1934), which can easily be recognized in Fig. 2. The openings between neighboring chains (as shown in Fig. 1), however, provide an additional system of intersecting channels which are even more open. These channels have a minimum free diameter of 2.60 Å, whereas 2.08 Å is obtained for the corresponding width of the established channels parallel to the c axis. These data, however, do not represent limiting values for the size of exchangeable ions and molecules as in the case of rigid zeolite frameworks (e.g. BARRER and MEIER, 1958). The absence of a sieve action is due to the ability of the chains to rotate around the c axis to some extent, which changes the size of the openings. The observed changes in the cell constants a and b of ion-exchanged natrolite samples (HEY and BANNISTER, 1933) provide evidence for the changes in the orientation of the chains. Even so, it appears unlikely that sorption and exchange diffusion processes should take place along the narrower and much longer channels parallel to the fiber axis as has been supposed. The same applies to the related structures of thomsonite and edingtonite where the difference in the openness of the established channels ($\parallel c$) and the intersecting main channels ($\perp c$) is even more striking.

The ordered arrangement of the Al and Si atoms first proposed by PAULING (1930) has been fully confirmed. It is noteworthy that any other distribution of the Al and Si atoms in the unit cell would not only lower the symmetry but would also lead to neighboring AlO_4 tetrahedra with shared oxygen atoms requiring a bond of strength 0.5 for saturation. The requirements of the electrostatic valence rule, as well as extensive experimental evidence collected by LOEWENSTEIN (1954), appear to rule out such an arrangement (even in the presence of polyvalent cations). It may also be shown that the Al/Si ratio in natrolite cannot exceed the value of 2:3 in an ordered framework without Al—O—Al bonds⁴.

The average interatomic distances of 1.62 ± 0.01 Å for the Si—O bond and 1.75 ± 0.02 Å for the Al—O bond do not differ significantly from the values of 1.60 ± 0.01 Å and 1.78 ± 0.02 Å accepted by SMITH (1954). The Si—O bond length is in full agreement with the

⁴ A detailed account of the Al—Si distribution in fibrous zeolites will appear elsewhere.

recent results of 1.62 ± 0.01 Å found in danburite, $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, by JOHANSSON (1959) and 1.61 ± 0.01 Å in coesite, the high-pressure form of silica, as determined by ZOLTAI and BUEGER (1959). The somewhat low value for the Al—O bond distance seems to suggest some substitution of Al atoms by Si as indicated by the result of the alkali determination. It should be noted, however, that the observed difference is within the limits of error and thus does not represent sufficient evidence for any substitution of Al by Si. Moreover, the extensive analytical data reported by HEY and BANNISTER (1933) clearly indicate a fixed Al/Si ratio of 2:3.

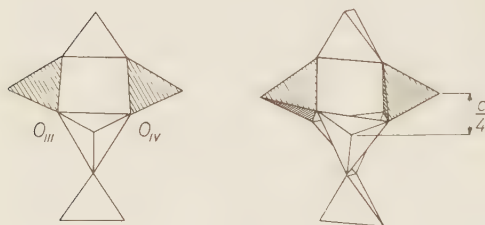


Fig. 4

Fig. 4. Ideal and distorted natrolite chain.

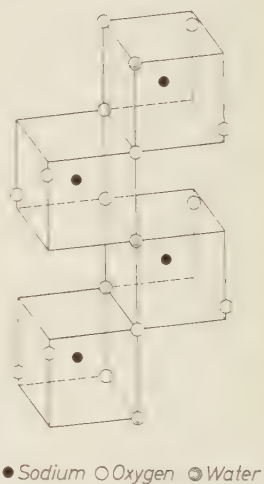


Fig. 5

Fig. 5. The arrangement of the sodium ions and water molecules in natrolite (slightly idealized).

The undistorted natrolite chain built up of regular tetrahedra of the established size (SMITH, 1954) has a repeat distance of 6.61 Å which is in good agreement with the observed value of $c = 6.60$ Å. The oxygen atoms O_{II} which provide the links for neighboring chains are at heights differing by 1.73 Å in the undistorted chain. The value required by the structure is $\frac{c}{4} = 1.65$ Å, however, which should give rise to some distortion of the chains. The bond angles listed in Table 4 show that the tetrahedra undergo some deformation as a result of this requirement. The deviations from regularity of the tetrahedra are mostly within the limits of error of this determination, however. By far the most significant irregularity, on the other hand, lies in the difference of the z parameters of O_{III} and O_{IV} (0.4997 and 0.4666 in the chain of Fig. 4). This difference indicates twisted chains as illus-

trated in Fig. 4. The requirement mentioned above as well as the electrostatic charge distribution discussed below may account for the twisting of the chains. The Si—O—(Si,Al) bond angles in natrolite (Table 4) are within the range of about 130° — 160° normally observed in such structures.

The arrangement of the cations and water molecules in the zeolite is shown in Fig. 5. Each sodium atom has four nearest neighbors, two oxygen atoms (O_{III} and O_{IV}) at an average distance of 2.37 Å and two water molecules at an average distance of 2.38 Å. These interatomic distances are considerably shorter than the value of 2.6 Å found in earlier investigations (PAULING, 1930; TAYLOR *et al.*, 1933) and compare well with the value of 2.35 Å for the ionic Na—O bond length (PAULING, 1952). Two more oxygen atoms lie somewhat further away from the sodium atoms, the distances being 2.51 and 2.62 Å. These two oxygen atoms O_{II} have also to be considered in the estimation of bond strengths contributed by the central Na^+ ion. The bond strength contributions by Al^{3+} and Si^{4+} to the O^{2-} ions of the framework amount to 2.0 for O_V and 1.75 for O_I , O_{II} , O_{III} , and O_{IV} . Estimated values for the strength of the Na—O and H_2O —O bonds are listed in Table 5 and lead to bond strength totals of 2.1 for O_V , 2.05 for O_I , and 1.95 for O_{II} , O_{III} and O_{IV} . A satisfactory local balance of charges is thus obtained.

The locations of the protons cannot be deduced with rigor. The interatomic distances between the water molecule and the surrounding oxygen atoms (Table 4) together with the electrostatic charge distribution just discussed, provide strong evidence that the water is linked to O_I and O_V by hydrogen bonds having a length of 2.85 and 2.99 Å respectively.

The dehydration of the zeolite causes some serious disturbances in the local charge balance. It seems likely that the Na^+ ion will tend to move towards O_I on dehydration in order to contribute to the charge balance on O_I . The resultant increase in the Na— O_{II} and other bond distances would have to be counteracted by some changes in the orien-

Table 5. *Electrostatic charge distribution around the sodium ions and water molecules*

Bond	Interatomic distance	Estimated bond strength
Na— O_{III}	2.36 Å	0.2
Na— O_{IV}	2.39 Å	0.2
Na— $H_2O(1)$	2.40 Å	0.2
Na— $H_2O(2)$	2.36 Å	0.2
Na— $O_{II}(1)$	2.51 Å	0.1
Na— $O_{II}(2)$	2.61 Å	0.1
H_2O — O_I	2.86 Å	0.3
H_2O — O_V	2.99 Å	0.1

tation of the chains. A careful examination reveals that this would lead to a decrease in the cell constants a and b . X-ray photographs of dehydrated crystals were found to be rather poor, unfortunately, owing to the tendency of the crystals to break up into bundles of fibers on dehydration. The photographs, nevertheless, revealed a small decrease in the cell constants a and b which was also observed by HEY and BANNISTER (1933). The shrinking of the natrolite lattice on dehydration thus appears to be a consequence of the requirements set forth by the electrostatic valence rule.

I would like to express my sincere thanks to Professor LINUS PAULING for suggesting this study, and for his kind interest and valuable advice during the course of this work. Thanks are also due to Drs. E. W. HUGHES, G. JOHANSSON, and W. BARCLAY KAMB for many helpful discussions. Finally, I wish to acknowledge the tenure of an Arthur Amos Noyes Fellowship.

References

- R. M. BARRER and W. M. MEIER (1958), Structural and ion sieve properties of a synthetic crystalline exchanger. *Trans. Farad. Soc.* **54**, 1074—1085.
- J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MCGILLAVRY and A. L. VEENENDAAL (1955), New calculations of atomic scattering factors. *Acta Crystallogr.* **8**, 478—483.
- F. HALLA und E. MEHL (1930), Das Raumgitter des Natroliths. *Z. Kristallogr.* **75**, 421—429.
- M. H. HEY and F. A. BANNISTER (1933), Studies on the zeolites III. Natrolite and metanatrolite. *Min. Mag.* **23**, 243—289.
- E. W. HUGHES (1941), The crystal structure of melamine. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737—1752.
- G. JOHANSSON (1959), A refinement of the crystal structure of danburite. *Acta Crystallogr.* **12**, 522—525.
- W. LOEWENSTEIN (1954), The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39**, 92—96.
- L. PAULING (1930), The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **16**, 453—459.
- (1952), *The nature of the chemical bond*. Oxford University Press, 2nd ed.
- J. V. SMITH (1954), A review of the Al—O and Si—O distances. *Acta Crystallogr.* **7**, 479—481.
- W. H. TAYLOR (1934), The nature and properties of aluminosilicate framework structures. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **145**, 80—103.
- , C. A. MEEK and W. W. JACKSON (1933), The structures of the fibrous zeolites. *Z. Kristallogr.* **84**, 373—398.
- Y. TOMIE and C. H. STAM (1958), Calculation of atomic scattering factors using Slater wave functions: sodium to calcium. *Acta Crystallogr.* **11**, 126—127.
- T. ZOLTAI and M. J. BUEGER (1959), The crystal structure of coesite, the dense, high-pressure form of silica. *Z. Kristallogr.* **111**, 129—141.

Refinement of the structure of anthraquinone*

By B. V. R. MURTY**

Physics Department, Allahabad University, Allahabad, India

With 8 figures

(Received April 22, 1959)

Auszug

Die Kristallstruktur von Anthrachinon wurde neu untersucht. Die Atomparameter sind zu einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ Å verfeinert worden. Es wurden zweidimensionale ($F_o - F_c$)-Synthesen und dreidimensionale F_o - und Differential-Synthesen ausgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten angegeben und an Hand der Intensitäten bestätigt werden. Das Molekül, einschließlich aller H-Atome, ist eben. Die Genauigkeit der Analyse und der Atomabstände wird diskutiert.

Abstract

The crystal structure of anthraquinone has been reinvestigated and the atomic parameters have been refined to an accuracy of 0.01 Å. Two-dimensional ($F_o - F_c$) synthesis, three-dimensional F_o synthesis and three-dimensional differential synthesis have been used. Hydrogen atoms are detected and their positions are verified. The molecule is planar with all the hydrogen atoms also lying in the same plane. Some data concerning the different atoms are given. The accuracy of the analysis and the bond lengths are discussed.

1. Introduction

The structure of anthraquinone, $C_{14}H_8O_2$, was determined by SEN¹ by two-dimensional Fourier synthesis. He² assigned the space group $P2_1/a$ but in his latter work¹ mentioned the observation of a few weak forbidden reflections ($h0l$ with h odd) which led him to ascribe $P2_1$

* The work formed a part of the thesis submitted for the D. Phil. degree of the Allahabad University.

** Formerly at the Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32, India and now at the Applied Physics Department, Indian Institute of Technology, Madras, India.

¹ S. N. SEN, Crystal structure of anthraquinone, Thesis, Calcutta University (1948).

² S. N. SEN, Crystal structure of anthraquinone. Science and Culture 5 (1940) 717–719.

as the space group. The structure was worked out on the basis of $P2_1/a$ neglecting the contribution of these few, in fact only four, very weak forbidden reflections. F_c values were calculated by using the atomic form factor curves of benzoquinone carbon³ and magnesium oxide oxygen⁴. Although general agreement between F_o and F_c appeared to be somewhat satisfactory, sharp differences between a few intense reflections were quite frequently observed, F_c being less in all these cases. The total electron count that was made for each atom gave a figure 9.5 for oxygen while for each of the other atoms it was about 6.0 including also the carbon atom that forms a double bond with oxygen. A partial ionic character of the oxygen atom was mentioned but the immediate question was wherefrom this extra value of 1.5 for oxygen could have been derived. Probable inaccuracies of the intensity measurements and the termination of Fourier series were thought to be responsible for this. It was thought worthwhile to settle these points of interest by a refinement of the structure by the application of three-dimensional Fourier methods.

The author has in his earlier publications^{5,6} established that the space group of anthraquinone is $P2_1/a$ and the scattering factors appropriate to the different atoms of the substance at room temperature (at which this present analysis was done) were determined by an empirical method developed by him. The refinement of the structure is dealt with in this article.

2. Crystal data

Anthraquinone, $C_{14}H_8O_2$; melting point 273°C ; density measured 1.438, calculated 1.445; monoclinic; revised unit-cell dimensions, $a = 15.810 \pm 0.015 \text{ \AA}$, $b = 3.942 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 7.865 \pm 0.010 \text{ \AA}$ and $\beta = 102^\circ 43' \pm 2'$. Space Group $P2_1/a - C_{2h}^5$. Two centrosymmetric molecules per unit cell. Volume of the unit cell = 477.8 \AA^3 . Linear absorption coefficient for x-rays ($\text{CuK}\alpha$), $\mu = 9.1$ per cm; total number of electrons per unit cell, 216.

³ J. M. ROBERTSON, The structure of benzoquinone. Proc. Roy. Soc. [London] A **150** (1935) 106–128.

⁴ E. O. WOLLAN, The electron distribution of magnesium oxide. Physic. Rev. **35** (1930) 1019–1027.

⁵ B. V. R. MURTY, The space group of anthraquinone. Acta Crystallogr. **8** (1955) 113–114.

⁶ B. V. R. MURTY, Atomic form factor curves for carbon and oxygen of $> \text{C} = \text{O}$ bond of anthraquinone (25° – 35°C). Acta Crystallogr. **10** (1957) 146–147.

3. Experimental

Determination of integrated intensity was carried out by the photographic method using unfiltered Cu radiation and equi-inclination Weissenberg technique. Relative integrated-intensity measurements were made with Moll recording microphotometer and were put on the absolute scale by comparing with (111) and (200) reflections of aluminium from a powder photograph of a mixture of anthraquinone and aluminium in the ratio 4 to 1 by weight. The intensities of all reflections were corrected for the usual Lorentz and polarization factors and geometrical factor⁷. The (*h*0*l*) reflections were corrected for absorption⁸ also. Out of a possible number of 1091 different reflections with CuK α radiation, 520 were measured with a high order of accuracy. The weakest and strongest structure factors observed were 1 and 81.6. The observed structure factors are given, along with the corresponding calculated values, in the Table 3.

4. Refinement of the structure

The refinement of the coordinates was made in three steps. All computations were made with Olivetti table-printing calculating machine.

1. Refinement of the *X*, *Z* coordinates as far as possible by the application of two successive ($F_o - F_c$) syntheses for the (*h*0*l*) projection since it was very well resolved.

2. Refinement of the *Y* coordinates by the application of three-dimensional Fourier synthesis for electron density at different points along lines parallel to the *Y* direction passing through the refined *X*, *Z* points of each atom.

3. Final refinement of the *X*, *Y*, *Z* coordinates by the application of three-dimensional differential synthesis.

(a) Difference synthesis

The two-dimensional Fourier projection (*h*0*l*) made by SEN⁹ was repeated with 134 reflections out of a possible 161 for this projection with the help of BEEVERS and LIPSON strips prepared in this laboratory. To start with, the phases that were given by SEN¹ were adopted. The projection was given in the earlier publication⁶. The *R* value obtained

⁷ G. TUNNEL, The rotation factor for equi-inclination Weissenberg photographs. *Amer. Min.* **24** (1939) 448–451.

⁸ G. ALBRECHT, The absorption factor in crystal spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **10** (1939) 221–222.

⁹ S. N. SEN, Electron density map of anthraquinone crystal. *Ind. Jour. Physics* **19** (1945) 243–246.

was 19.0% with coordinates derived from this projection and f -curves derived by the author⁶ for the different atoms of this substance at laboratory temperature (25–35°C) at which the experiment was conducted. The above projection was very well resolved and so it was intended to refine the X, Z coordinates of all the atoms by successive two-dimensional ($F_o - F_c$) syntheses as a first step in the process of refinement. Two successive ($F_o - F_c$) syntheses were carried out during which the value of R fell to 14.7%. Anisotropic f -values were used for oxygen atom in the D_2 synthesis. The D_2 synthesis for ($h0l$) projection is given in Fig. 1.



Fig. 1. D_2 synthesis of ($h0l$) projection. D -values summed up at intervals of $a/60, c/30$. Contours are drawn at an interval of $0.2 e/\text{\AA}^2$. The zero contour is indicated by 0 and negative contours are dotted. Atomic positions after the D_1 synthesis are marked (\times). Contours are drawn surrounding the projected atomic positions. The remaining area of projection is indicated $+ve$ or $-ve$.

It can be observed from the D_2 contour diagram that the slope of the D function at B', C' and D was almost nil. The temperature factor chosen for the atom G must have been incorrect as there remains a persistent sharp depression at the position G . The corrected coordinates resulting after the D_2 synthesis were believed to be very close to their real peaks and the further corrections that were to be made to arrive at their final values to be very small. It was considered difficult to arrive at the exact peaks by a further application of D synthesis without a full knowledge of the true anisotropic f curves for all the atoms involved. Instead, at this stage of refinement, an application of differential synthesis¹⁰ was thought worthwhile.

¹⁰ A. D. BOOTH, A differential Fourier method for refining atomic parameters in crystal structure analysis. Trans. Faraday Soc. **42** (1946) 444–448.

(b) Three-dimensional Fourier synthesis

So far we have tried to refine only the X, Z coordinates from the $(h0l)$ projection. No attempt was made to refine the Y coordinates. This could not be done from any two-dimensional projection, because the molecular plane is tilted from (010) by 27° , the other tilts being almost negligible. This is how the molecule is quite well resolved in the $(h0l)$ projection and gives rise to too much overlapping in the other projections. So, for the determination of the Y coordinates of the atoms, it was necessary to carry out a three-dimensional Fourier

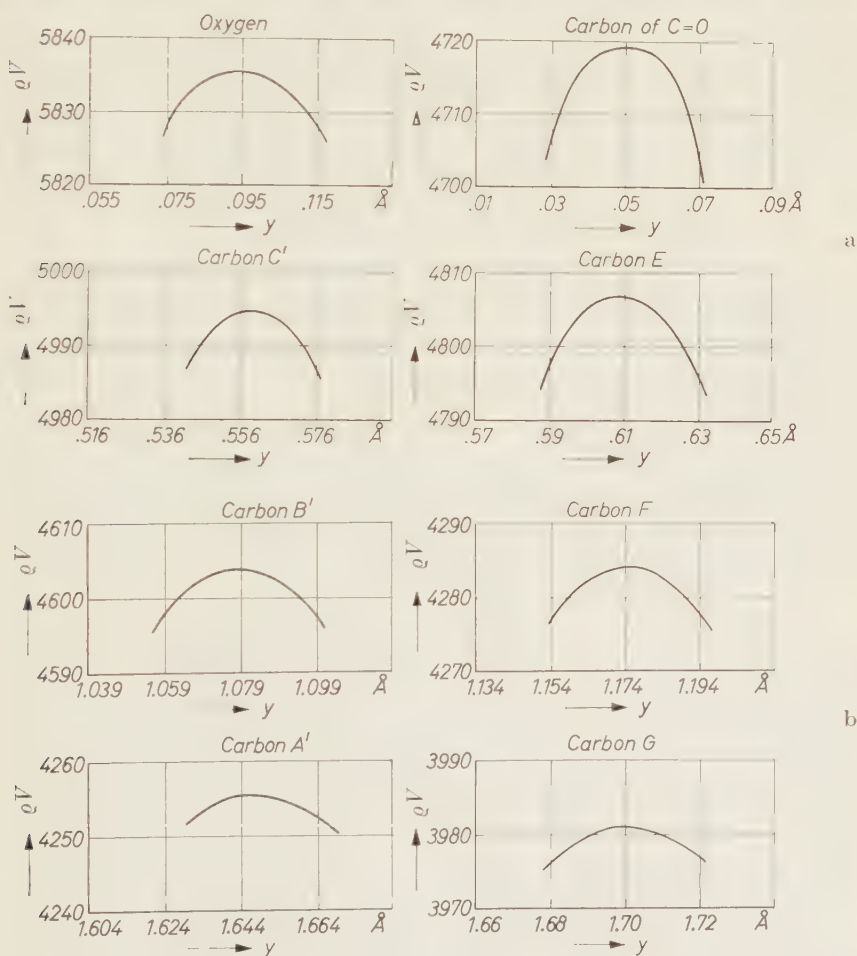


Fig. 2. The variation of (ρV) with Y for different atoms. Three-dimensional Fourier synthesis.

synthesis at different points along the Y direction through the projected centres of the different atoms in the $(h0l)$ projection obtained after D_2 synthesis. The 520 structure factors mentioned earlier were used in the summation for the electron density. The starting phases for $(hk0)$, $(0kl)$ and (hkl) were calculated with the approximate Y coordinates given by SEN¹. Electron densities at a few points at intervals of .02 Å on both sides of the expected maximum value along the direction of each atom were computed and the different maxima were located by the method described by BOOTH¹¹. It is interesting to note that the curves of electron density (Fig. 2) plotted against Y for the different atoms of the molecule are more and more diffuse for atoms more and more away from the centre of the molecule, their peak ρ values being gradually less. This is quite expected because of the possibility of larger amplitudes of thermal vibrations of the end atoms than those of atoms nearer to the centre of the molecule.

c) Differential synthesis

The necessary formulae for the corrections in the X, Y, Z coordinates by the differential synthesis method for monoclinic symmetry were given by BOOTH¹⁰. The electron-density distribution of an atom was assumed to possess spherical symmetry at least in the region of its maximum. $\frac{\partial \rho}{\partial X}$, $\frac{\partial \rho}{\partial Y}$, $\frac{\partial \rho}{\partial Z}$ and $\frac{\partial^2 \rho}{\partial Y^2}$ were obtained by differentiating the Fourier expression for electron density and computed for each atom using all the 520 structure factors. Using these, the corrections in X, Y, Z coordinates of different atoms were calculated. The resulting final coordinates are given in Table 1.

d) Hydrogen atoms

The rough positions of the hydrogen atoms could be located from the D_1 and D_2 syntheses. For better locations of the hydrogen atoms a fresh D_3 synthesis was carried out (excluding the hydrogen atoms) with the final coordinates after differential synthesis of the various carbon and oxygen atoms. Since the final coordinates of the carbon and oxygen atoms are already well refined, if their f curves are correct, hydrogen atoms would be expected to make their appearance in well developed form. The D_3 synthesis is shown in Fig. 3. Hydrogen peak positions from D_3 were located by BOOTH's method¹¹. These gave the tentative X, Z positions of the hydrogen atoms which are verified

¹¹ A. D. BOOTH, Fourier technique in organic structure analysis. Cambridge University Press (1948) 63–65.

as described below. The small D values still persistent at the positions of the other atoms were thought to be due to the slight inaccuracies in the f curves.

Approximate Y coordinates of the different hydrogen atoms were calculated by assuming a bond length of 1.0 Å for C–H bond and that the hydrogen atoms also lie in the same molecular plane as the other atoms. This was not unjustified when similar situations were found in naphthalene¹² and anthracene¹³. To test the reality of these hydrogen

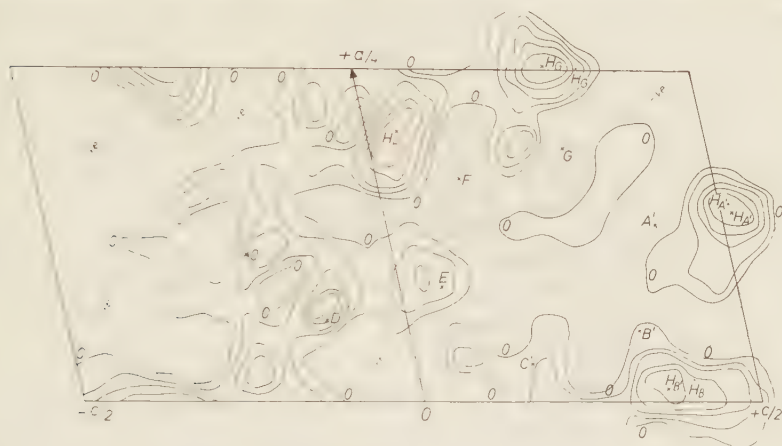


Fig. 3. D_3 synthesis of $(h0l)$ projection. Well developed hydrogen peaks can be observed. Hydrogen peak positions are marked (\times). Trial hydrogen positions for H_G , $H_{A'}$ and $H_{B'}$ indicated by dots. Contours are drawn at an interval of $0.2 e/\text{\AA}^2$. The zero contours are indicated by 0 and the negative contours are dotted. Other atomic positions after differential synthesis are also marked (\times). Contours are drawn surrounding the projected atomic positions. The remaining area of projection is indicated $+ve$ or $-ve$.

positions, the electron density was calculated by using a three-dimensional Fourier synthesis. The electron density for the position H_B indicated in D_3 came out surprisingly well, viz. $1.17 e/\text{\AA}^3$. A successive application of differential synthesis for Y of this atom indicated an overall correction of ± 0.078 Å. Electron density with the corrected Y was $1.20 e/\text{\AA}^3$.

¹² J. M. ROBERTSON, S. C. ABRAHAMS and J. G. WHITE, The crystal and molecular structures of naphthalene. II. Structure investigation by the triple Fourier series method. *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 238–244.

¹³ J. M. ROBERTSON, A. M. MATHIESON and V. C. SINCLAIR, The crystal and molecular structure of anthracene, II. Structure investigation by the triple Fourier series method. *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 251–256.

For the H_G and $H_{A'}$ hydrogen atoms attached to the end carbon atoms G and A' of the molecule, the electron densities were calculated to be respectively $0.25 e/\text{\AA}^3$ and $0.50 e/\text{\AA}^3$ which were not possible at all. A scanning along Y direction in each case did not improve matters. This is apparently due to wrong X, Z coordinates for these atoms. This is an experimental verification of the spuriousness introduced, probably due to f curves of the end atoms influencing the hydrogen positions. A probe into the causes of these low electron densities, obviously wrong X, Z positions, was considered advisable before performing any calculations on the fourth hydrogen atom $H_{B'}$.

A careful study of the X, Z positions of the different hydrogen atoms on the D_3 contour diagram gave a clue to the problem. While the hydrogen H_F ($\rho = 1.20 e/\text{\AA}^3$) was found to be situated in the D_3 projection almost exactly on the line connecting the opposite carbon atoms of the benzene ring, the positions of the other hydrogen atoms were considerably off for no obvious reason. It was expected that these hydrogen atoms also may be at least close to the symmetrical positions. With this in view and keeping practically the same distances from their respective carbon atoms as in D_3 projection, trials were given by changing the X, Z positions of the hydrogen atoms $H_G, H_{A'}$ and $H_{B'}$. Their new approximate Y coordinates were calculated again by assuming them to be possibly in the molecular plane with a C—H bond of 1.0\AA . Three-dimensional Fourier syntheses for the electron density

Table 1. *Final coordinates (rounded off to the decimal) of the asymmetric unit of anthraquinone molecule, molecular centre of symmetry as origin. Coordinates are accurate to within 0.01\AA*

Atom	X	Y	Z
A'	2.076\AA	1.646\AA	3.121\AA
B'	0.814\AA	1.080\AA	2.675\AA
C'	0.430\AA	0.560\AA	1.360\AA
E	1.316\AA	0.602\AA	0.490\AA
F	2.609\AA	1.175\AA	0.945\AA
G	3.003\AA	1.702\AA	2.244\AA
D	0.941\AA	0.052\AA	-0.915\AA
O	1.736\AA	0.092\AA	-1.687\AA
H_F	3.188\AA	1.277\AA	0.374\AA
H_G	3.955\AA	2.301\AA	2.565\AA
$H_{A'}$	2.365\AA	2.144\AA	4.030\AA
$H_{B'}$	0.250\AA	1.097\AA	3.219\AA

were carried out at these trial positions. The results immediately appeared as anticipated. The different Y coordinates were then refined by successive application of the differential method again. Electron densities at these positions were calculated to be respectively $0.96, 1.15$ and $1.13 e/\text{\AA}^3$.

5. Atomic coordinates, bond lengths, valency angles and molecular plane

The coordinates of the remaining atoms of the unit cell can be readily obtained from the

space-group symmetry $P2_1 a$. The different bond lengths on the basis of the above coordinates were calculated and directly marked in Fig. 4.

The different atoms of the anthraquinone molecule are found to closely conform to a planar configuration. The equation of the molecular plane is given by $-0.3049 X' + 0.8891 Y - 0.3414 Z' = 0$,

where

$$X' = X + Z \cos \beta$$

and

$$Z' = Z \sin \beta,$$

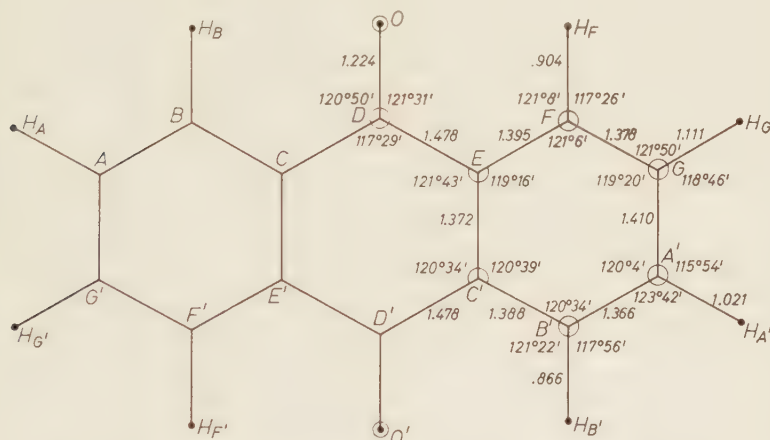


Table 3. *Observed and calculated structure factors*

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
0 2 0	13.0	15.2	$\overline{20} 0 3$	3.5	3.6	$\overline{10} 0 9$	4.0	- 2.5	12 3 0	3.6	- 4.4
0 0 1	36.7	29.4	2 0 4	45.1	- 40.3	$\overline{12} 0 9$	1.5	- 0.2	15 3 0	1.2	- 0.2
0 0 2	41.7	- 37.2	4 0 4	4.0	- 3.4	$\overline{2} 0 10$	5.3	- 4.4	16 3 0	4.3	- 2.5
0 0 3	15.1	- 10.0	6 0 4	4.0	- 4.0	$\overline{4} 0 10$	8.8	- 5.4	1 4 0	1.7	0.5
0 0 4	25.5	- 27.7	8 0 4	19.0	18.8	$\overline{6} 0 10$	4.8	4.5	8 4 0	3.2	- 1.6
0 0 5	1.8	- 2.8	10 0 4	19.4	24.0	0 1 1	51.5	- 57.2	1 1 1	81.6	87.9
0 0 7	6.4	- 3.4	12 0 4	3.4	- 1.7	0 1 2	8.2	- 7.7	2 1 1	29.4	- 29.1
0 0 8	2.1	- 0.5	$\overline{2} 0 4$	11.3	7.4	0 1 3	32.9	- 27.6	3 1 1	20.6	19.5
2 0 0	38.6	37.4	$\overline{4} 0 4$	2.5	2.2	0 1 4	11.0	- 16.4	4 1 1	2.2	- 0.9
4 0 0	42.8	- 40.2	$\overline{6} 0 4$	11.0	- 8.8	0 1 5	8.6	11.9	5 1 1	29.6	- 31.3
6 0 0	4.8	- 6.9	$\overline{8} 0 4$	10.1	- 13.5	0 1 6	1.2	0.3	6 1 1	19.3	- 14.3
8 0 0	15.0	- 17.5	$\overline{10} 0 4$	12.0	11.7	0 1 7	3.7	- 1.1	7 1 1	15.6	- 14.6
10 0 0	4.4	- 4.1	$\overline{12} 0 4$	4.9	5.5	0 2 1	1.6	- 1.8	8 1 1	16.0	14.2
12 0 0	5.7	- 6.5	$\overline{14} 0 4$	9.1	- 9.6	0 2 2	13.1	- 16.5	9 1 1	7.0	- 7.8
14 0 0	8.6	- 7.2	$\overline{16} 0 4$	6.8	- 5.4	0 2 3	9.0	- 12.1	10 1 1	15.8	15.6
16 0 0	4.8	3.3	$\overline{18} 0 4$	5.3	- 3.0	0 2 4	6.7	11.7	13 1 1	4.1	- 4.4
2 0 1	8.8	- 9.3	2 0 5	10.1	12.3	0 2 5	3.9	6.8	14 1 1	5.5	- 5.9
4 0 1	17.3	17.1	4 0 5	6.7	- 5.5	0 2 6	5.4	- 7.2	$\overline{1} 1 1$	4.3	- 5.7
6 0 1	52.8	- 48.6	6 0 5	4.4	- 1.8	0 2 7	2.7	0	$\overline{2} 1 1$	3.6	- 3.4
8 0 1	47.8	- 45.3	8 0 5	28.0	27.8	0 2 8	1.5	1.0	$\overline{3} 1 1$	1.8	- 1.7
10 0 1	8.6	7.5	10 0 5	8.5	8.9	0 2 9	1.4	0.4	$\overline{4} 1 1$	31.7	- 25.5
12 0 1	8.8	10.8	12 0 5	5.9	- 3.9	0 3 1	1.7	- 0.6	$\overline{5} 1 1$	5.8	- 5.8
14 0 1	5.6	- 2.2	$\overline{2} 0 5$	1.8	0.6	0 3 2	4.5	6.0	$\overline{6} 1 1$	15.8	- 12.5
16 0 1	8.3	- 7.6	$\overline{4} 0 5$	11.0	- 11.3	0 3 4	4.0	1.1	$\overline{7} 1 1$	4.9	5.1
$\overline{2} 0 1$	36.9	41.8	$\overline{6} 0 5$	4.6	- 3.8	0 3 5	4.1	- 4.3	$\overline{8} 1 1$	9.9	12.6
$\overline{4} 0 1$	24.7	- 23.9	$\overline{8} 0 5$	14.1	17.8	0 3 8	4.8	- 5.2	$\overline{9} 1 1$	0.5	8.4
$\overline{6} 0 1$	25.8	28.4	$\overline{12} 0 5$	13.8	- 13.4	1 1 0	37.5	34.1	$\overline{11} 1 1$	0.2	- 10.8
$\overline{8} 0 1$	12.8	16.0	$\overline{14} 0 5$	7.2	- 3.8	2 1 0	63.2	- 66.9	$\overline{12} 1 1$	4.9	5.1
$\overline{12} 0 1$	16.0	14.7	$\overline{16} 0 5$	5.2	3.8	3 1 0	41.0	38.1	$\overline{13} 1 1$	4.4	1.7
$\overline{14} 0 1$	5.4	0.2	2 0 6	8.1	10.1	4 1 0	19.7	- 16.4	$\overline{14} 1 1$	14.8	12.0
$\overline{18} 0 1$	3.2	1.8	4 0 6	4.1	- 3.2	5 1 0	37.4	- 36.5	$\overline{15} 1 1$	16.4	14.1
$\overline{20} 0 1$	10.2	- 5.2	8 0 6	3.4	- 2.0	6 1 0	25.5	- 19.9	1 1 2	22.0	- 19.9
2 0 2	22.4	20.8	10 0 6	5.3	- 3.7	7 1 0	22.3	- 17.4	2 1 2	7.5	8.1
4 0 2	14.1	18.1	12 0 6	4.5	2.8	8 1 0	16.9	- 15.5	3 1 2	0.6	4.9
6 0 2	10.1	- 8.8	$\overline{2} 0 6$	6.7	3.0	9 1 0	6.7	8.7	5 1 2	22.6	24.5
8 0 2	4.9	- 5.8	$\overline{4} 0 6$	30.4	35.4	10 1 0	5.3	3.4	6 1 2	2.9	1.3
14 0 2	9.1	- 7.3	$\overline{6} 0 6$	14.7	11.7	12 1 0	3.7	- 1.9	7 1 2	17.6	- 16.1
16 0 2	5.1	- 3.7	$\overline{10} 0 6$	10.7	- 6.4	14 1 0	3.8	- 1.0	8 1 2	8.1	8.8
18 0 2	2.4	0.4	$\overline{12} 0 6$	15.7	- 16.1	15 1 0	3.8	- 6.0	9 1 2	17.4	- 19.4
$\overline{2} 0 2$	32.6	- 26.1	$\overline{14} 0 6$	6.0	- 4.3	19 1 0	1.8	3.0	12 1 2	6.3	- 7.3
$\overline{4} 0 2$	26.3	- 23.6	$\overline{16} 0 6$	6.0	3.4	1 2 0	9.1	12.0	16 1 2	4.6	2.5
$\overline{6} 0 2$	4.4	- 2.3	2 0 7	8.6	- 6.0	2 2 0	5.3	- 5.6	$\overline{1} 1 2$	9.2	- 8.0
$\overline{8} 0 2$	4.1	5.8	4 0 7	7.0	- 7.2	3 2 0	16.0	- 17.4	$\overline{2} 1 2$	7.0	4.5
$\overline{10} 0 2$	14.1	- 20.7	6 0 7	2.8	- 0.6	4 2 0	13.4	- 18.4	$\overline{3} 1 2$	7.8	- 5.3
$\overline{12} 0 2$	21.7	21.2	8 0 7	3.0	- 2.0	5 2 0	23.9	- 25.3	$\overline{4} 1 2$	20.3	16.3
$\overline{14} 0 2$	34.1	36.6	$\overline{2} 0 7$	7.0	- 7.7	6 2 0	10.0	- 10.9	$\overline{5} 1 2$	23.9	- 23.2
$\overline{16} 0 2$	3.5	- 0.1	$\overline{4} 0 7$	21.5	22.4	7 2 0	6.2	8.5	$\overline{6} 1 2$	18.8	- 15.8
$\overline{18} 0 2$	6.1	- 4.2	$\overline{6} 0 7$	25.4	26.3	8 2 0	6.3	9.6	$\overline{8} 1 2$	8.8	- 8.8
$\overline{20} 0 2$	3.1	- 3.1	$\overline{8} 0 7$	4.9	- 6.3	10 2 0	6.2	10.5	$\overline{9} 1 2$	8.4	- 9.0
2 0 3	51.9	- 50.4	$\overline{10} 0 7$	7.0	- 4.1	11 2 0	2.6	- 2.4	$\overline{10} 1 2$	9.0	- 9.9
6 0 3	20.5	22.8	$\overline{14} 0 7$	2.8	0.7	12 2 0	6.1	- 7.0	$\overline{11} 1 2$	15.6	14.0
8 0 3	6.7	- 4.7	$\overline{16} 0 7$	2.8	1.3	13 2 0	7.5	- 5.4	$\overline{12} 1 2$	20.9	- 17.6
10 0 3	4.4	- 5.4	2 0 8	9.0	- 8.6	14 2 0	1.8	- 1.9	$\overline{13} 1 2$	10.0	6.6
12 0 3	2.5	- 3.8	6 0 8	4.9	3.7	15 2 0	6.7	- 3.9	$\overline{14} 1 2$	6.0	5.6
14 0 3	4.7	- 1.0	$\overline{2} 0 8$	5.4	5.3	16 2 0	7.1	4.2	$\overline{15} 1 2$	10.4	9.2
16 0 3	4.8	3.4	$\overline{4} 0 8$	3.7	- 4.0	1 3 0	0.9	- 6.9	$\overline{16} 1 2$	10.9	9.2
$\overline{2} 0 3$	29.0	29.6	$\overline{6} 0 8$	3.0	- 0.2	2 3 0	9.3	- 11.0	1 1 3	36.2	- 36.4
$\overline{4} 0 3$	12.5	14.4	$\overline{8} 0 8$	6.6	- 3.7	3 3 0	5.9	- 8.0	2 1 3	9.7	- 7.9
$\overline{6} 0 3$	53.3	- 50.8	$\overline{12} 0 8$	6.6	5.7	4 3 0	1.7	2.6	4 1 3	6.1	6.0
$\overline{8} 0 3$	23.8	- 23.2	$\overline{14} 0 8$	1.2	- 0.2	5 3 0	1.6	- 6.9	7 1 3	7.4	11.1
$\overline{10} 0 3$	7.0	6.9	2 0 9	2.6	1.2	6 3 0	2.2	5.4	8 1 3	5.2	5.3
$\overline{12} 0 3$	7.2	1.7	$\overline{2} 0 9$	3.0	1.0	8 3 0	2.5	5.0	9 1 3	8.1	7.9
$\overline{14} 0 3$	15.4	13.1	$\overline{4} 0 9$	3.1	- 2.0	9 3 0	5.8	- 1.9	10 1 3	3.8	4.7
$\overline{16} 0 3$	3.4	4.3	$\overline{6} 0 9$	4.9	- 3.8	10 3 0	1.7	- 4.5	11 1 3	3.9	- 5.8
$\overline{18} 0 3$	6.4	- 3.5	$\overline{8} 0 9$	3.8	- 1.1	11 3 0	2.8	- 2.8	14 1 3	5.3	3.5

Table 3. (continued)

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
113	24.6	-21.2	417	16.4	-14.6	223	20.8	-19.5	231	6.6	8.3
115	31.8	28.5	517	7.1	5.6	323	5.7	-8.9	331	3.7	6.2
513	3.3	-1.6	617	6.1	6.9	423	2.1	6.1	431	9.0	-11.2
613	6.6	7.4	917	3.6	-2.8	523	2.3	-2.1	531	9.3	6.8
713	11.4	-9.3	1117	6.1	-5.3	723	3.1	4.8	631	11.5	-11.9
813	10.8	-10.9	1217	4.1	3.7	923	7.7	-8.9	131	6.1	-8.1
913	20.3	-20.9	418	4.0	3.2	1023	14.0	13.8	331	14.0	-20.5
1013	1.1	-2.6	518	5.9	6.8	1123	17.2	-17.5	431	10.1	8.9
1113	14.3	14.0	618	4.2	-4.8	1223	7.8	10.3	531	4.6	-3.5
1213	17.7	-11.9	718	4.9	4.6	1623	3.4	-2.8	731	4.3	7.2
1313	24.8	21.6	818	4.4	-3.8	124	3.4	-4.9	831	4.9	-1.7
1413	4.0	-9.9	918	5.0	-5.6	224	3.2	-6.3	931	6.3	-2.0
114	3.5	-2.2	1018	5.1	-3.6	424	3.9	1.1	1031	6.7	-4.7
214	17.4	15.0	121	9.0	-5.9	524	19.5	21.0	1131	8.8	-7.9
314	30.4	-27.8	221	31.6	42.6	624	7.6	9.8	232	6.3	-4.6
414	8.4	8.7	321	44.6	-46.3	724	5.7	4.3	332	17.2	19.3
614	11.7	11.0	421	26.3	33.2	924	5.7	-6.1	432	15.6	-15.4
714	5.8	29.0	521	6.2	-8.5	1224	2.9	4.0	532	20.2	24.5
814	14.7	18.3	621	7.0	-11.2	124	6.9	5.1	632	7.0	5.7
914	7.3	10.0	721	2.6	4.2	224	3.1	-1.6	1232	5.5	3.5
1214	7.7	-7.6	1021	3.4	-1.5	324	9.9	12.2	132	6.1	-9.4
1314	4.6	5.0	1221	8.3	-4.6	424	8.8	-12.4	232	11.5	-13.3
214	14.1	-16.1	121	11.4	14.6	524	7.4	8.8	332	12.4	-12.1
314	1.3	-4.9	221	10.0	-11.2	1024	7.5	8.7	432	5.0	-5.7
414	4.2	5.9	321	4.9	-4.7	1124	5.0	-4.0	532	6.0	-1.4
514	21.2	-27.2	421	13.3	-18.4	1224	8.6	10.8	732	4.0	3.1
614	4.5	9.5	521	5.3	7.5	1424	7.6	-5.2	233	4.8	-2.9
714	11.1	-10.6	621	12.9	-13.1	1624	4.5	-3.2	333	13.8	10.8
914	10.3	13.2	721	5.5	-2.8	225	5.4	-3.2	433	16.7	16.6
1514	1.9	-3.1	821	6.4	-6.5	325	7.0	4.0	533	12.4	14.2
215	9.7	9.6	921	5.5	-1.6	425	7.9	-11.7	633	9.2	7.5
315	7.4	-9.9	1021	3.4	-4.0	525	3.2	4.8	833	4.8	-5.8
515	4.5	0.3	1121	4.4	3.7	625	6.3	-8.4	1133	5.0	-5.5
615	8.1	9.1	1221	2.7	-4.3	725	3.6	-3.1	133	6.5	-4.7
915	10.3	6.0	1521	7.1	3.6	925	3.0	2.7	733	4.7	1.4
1015	10.2	-11.0	1621	9.4	7.8	1125	3.8	-2.2	833	13.4	-10.0
1115	1.1	9.5	122	20.7	-24.1	1425	8.9	-11.7	933	7.7	2.2
1215	1.4	-2.9	222	25.9	31.7	525	7.5	8.0	1134	3.9	-4.0
415	4.1	10.5	322	3.0	-3.7	625	8.2	9.8	134	5.9	-1.0
515	7.5	10.7	422	3.7	7.8	725	11.5	12.4	234	9.6	7.6
615	1.7	2.8	522	2.1	1.4	825	11.4	15.1	334	6.3	4.8
745	2.0	2.0	622	2.3	-2.1	925	3.0	1.6	734	9.5	3.3
915	5.1	5.7	922	10.4	7.2	1225	4.7	-5.5	934	18.8	14.3
1315	12.0	-11.4	1022	11.0	-12.9	1425	7.5	-5.1	1034	10.8	-9.7
1415	3.4	-4.5	1122	5.6	6.2	126	3.2	-4.4	1134	7.4	6.2
1515	5.9	-4.1	1422	2.7	3.7	226	3.5	-1.5	535	6.0	-5.6
216	7.4	-4.8	122	15.2	-15.5	226	4.6	-6.7	635	5.8	4.0
416	3.0	-6.4	222	18.7	-20.3	526	4.5	-6.9	135	7.7	-4.8
816	6.5	-4.4	322	5.2	-7.5	626	4.3	5.2	235	4.4	5.4
916	6.9	4.2	422	13.8	18.0	726	7.3	7.6	335	7.4	-7.6
216	9.3	-9.9	522	6.2	3.5	826	7.4	9.4	435	10.2	7.2
416	5.8	4.6	622	6.8	11.0	926	9.1	11.4	535	14.1	10.0
516	17.1	15.7	822	3.9	-3.9	1226	3.0	-3.0	1035	7.7	5.7
616	20.0	18.5	922	11.6	-16.3	427	2.7	4.1	1135	6.5	3.7
716	20.9	23.2	1022	7.3	-10.2	627	2.3	-0.6	436	4.0	1.6
816	6.5	5.0	1122	3.6	-2.3	127	9.8	-10.5	536	5.4	-3.8
916	4.3	-6.0	123	3.2	4.5	227	2.8	1.2	136	4.1	-4.3
1016	3.5	3.9	223	7.7	-13.5	327	6.2	-6.1	236	6.3	-4.5
1116	11.1	-10.9	523	7.2	7.1	427	3.9	3.6	336	4.4	-3.8
1316	4.0	-2.7	623	21.1	28.9	1027	5.9	-5.7	738	4.2	5.9
1416	4.8	-4.0	723	17.2	16.0	1227	2.2	-1.1	442	9.9	11.6
117	8.2	-10.4	823	4.5	7.2	128	3.0	-3.2	243	6.4	2.3
217	4.2	-4.8	923	2.9	2.6	328	8.4	9.0	443	7.2	6.0
317	8.7	-9.1	1023	6.9	-7.8	428	3.4	2.7	543	8.3	-6.1
517	17.8	16.9	123	6.2	-7.6						

6. Observed and calculated structure factors

On the basis of the final refined coordinates of the different atoms of the asymmetric unit given in Table 1 and the f curves mentioned earlier, a set of structure factors for all the 520 reflections measured was calculated. Anisotropic f values of oxygen were used for ($h0l$) reflections. The observed and calculated structure factors are given in Table 3.

7. Data concerning the different atoms of anthraquinone

As described before, the exact positions of the different atoms of anthraquinone were fixed up by the use of the differential synthesis method. Electron densities at these positions were calculated by the three-dimensional Fourier synthesis, and a further attempt was made to make out the shapes of the different atoms. For this purpose the X, Z positions of the different atoms were kept fixed and electron densities were calculated in the positive direction of Y at the distances of 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, and 1.0 Å from the centre of each atom. The electron density was plotted as ordinates against distance from the centre of the atoms in the Y direction as abscissae for each atom, and the curves for different atoms are given in Fig. 5. The shapes of these different atoms up to a distance of 0.5 Å from the centre of the atom may be closely approximated by the well known form^{14,15}

$$\varrho_r = \varrho_0 e^{-pr^2}$$

where ϱ_r is the electron density at a distance of r from the centre of the atom, ϱ_0 is the electron density at $r = 0$ and p , a constant, different for different atoms. No attempt to find the total electron count for an atom from the electron-density curve was made since it would be necessary to draw the electron-density curve for an atom in different directions to include the influence of different bonds. Instead, a total electron count for each atom had already been carried out while estimating the form-factor curves⁶. The peak electron density ϱ_0 , p , curvatures and the total electron count for the different atoms are given in Table 4.

¹⁴ W. COSTAIN, Ph. D. Thesis, University of Birmingham (1941).

¹⁵ A. D. BOOTH, The accuracy of atomic coordinates derived from Fourier series in x-ray structure analysis. Proc. Roy. Soc. [London] A **188** (1946) 77–92.

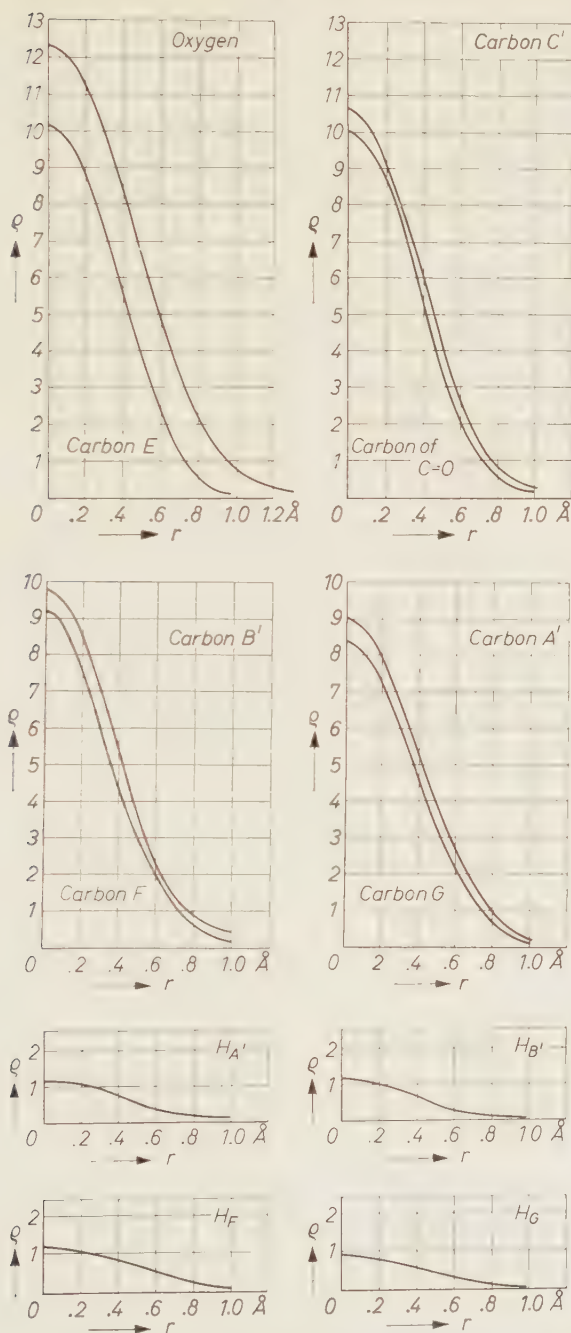
Fig. 5. Shapes of different atoms: variation of ρ with r along the Y direction.

Table 4. *Data concerning the different atoms of anthraquinone*

Atom	Peak electron density $e/\text{\AA}^3$	p	Curvature	Total electron count
A'	8.95	4.10	-53.04	5.98
B'	9.68	4.32	-65.87	6.00
C'	10.51	4.56	-75.33	5.96
E	10.04	4.43	-71.73	5.96
F	9.07	4.14	-59.84	6.00
G	8.37	3.92	-52.83	5.97
D	9.93	4.96	-68.78	4.98
O	12.29	3.87	-58.46	8.97
H_F	1.21		- 7.93	
H_G	0.96		-10.64	
$H_{A'}$	1.16		- 4.22	
$H_{B'}$	1.14		- 6.66	

8. Accuracy of the structure

As was already mentioned, BOOTH'S¹⁶ R test for the $(h0l)$ projection was taken as a general guide during the preliminary stages of refinement of the structure. The final R value for all observed reflections was calculated using the F_o and F_c values given in the Table 3. The different R values for the different projections, along with the general R value including all reflections are given in Table 5.

Table 5. *Comparison of R values*

Projection or group	Number of different reflections observed	R
$(h0l)$	134	15.1%
$(hk0)$	44	18.6
$(0kl)$	21	20.6
general, including all the reflections observed	520	19.6
Reflections with $F > 10$	153	12.2
Reflections with $\sin \theta < 0.6$	202	15.7

The causes of the persistent high value of R may be possibly due to

- (i) random errors in the measured structure factors,
- (ii) errors in the f curves,

¹⁶ A. D. BOOTH, An expression for following the process of refinement in x-ray structure analysis using Fourier series. *Phil. Mag.* **36** (1945) 609-615.

(iii) likely increase in intensities of weak reflections due to Renninger reflections¹⁷, of which this crystal forms a good example⁵.

Out of the 520 reflections observed, the number of reflections having structure factors greater than 10 is only 153, the remaining 367 having structure factors less than 10. There is a greater possibility of committing a larger percentage error in the measurement of weak reflections than in the medium and the intense ones. This is indicated by the fall in the R value to 12.2% for reflections with $F_o > 10$.

It may be recalled that in calculating the F_c values the f curves of all the carbon atoms were assumed to be spherically symmetrical. Only for ($h0l$) reflections anisotropic f values of oxygen were used. For all the other reflections a mean of the f curves along the major and minor axes of oxygen was used. For hydrogen atoms Hartree f curves (International tables for the determination of crystal structure, p. 571) was used. All these put together might have led to slightly incorrect F_c values which would have been reflected in the R values. This also might be due to the f curves being slightly incorrect at higher angles as is indicated by the R value again falling down to 15.7% when the reflections with $\sin \theta > 0.6$ are omitted.

Finally mention must be made about the contribution of the Renninger effect to the R value. It might just be possible that some sets of strong reflections are giving rise to the Renninger reflections in the direction of some weaker reflections thereby appreciably increasing their measured intensities (BANERJEE¹⁸). A few of these occurring at the absent-spectra positions ($h0l$) with h odd⁵ are even of measurable intensity and are of intensity quite higher than that of the weakest reflection measured.

Following the above discussion on the R value it can be well understood that it cannot serve for a quantitative estimation of the accuracy of the structure obtained by a high degree of refinement. A more reasonable approach to the problem is to calculate the standard deviation in the various results that were obtained.

Comparison of independent measurements of structure factors by the present author and SEN¹ indicated a mean deviation of 10% in the medium and intense structure factors and a constant mean deviation of about 1 in the weak values. The formulae for standard deviation of

¹⁷ M. RENNINGER, Röntgenometrische Beiträge zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Diamantgitter. Z. Kristallogr. **97** (1937) 107–121.

¹⁸ K. BANERJEE, Small Fourier terms in crystal structure analysis and Renninger effect. Proc. Nat. Acad. Sci. Ind. **23** (1955), Parts IV and V, 39.

electron density, $\sigma(\varrho)$, and standard deviation in the coordinates $\sigma(X)$ due to a deviation in the measured structure factors were given by LIPSON and COCHRAN¹⁹. Using the value of $\sigma(F_o)$ as stated above for anthraquinone, the standard deviation in the electron density and coordinates were calculated separately on the two assumptions and the results are given in Table 6.

Table 6. *Standard deviation in electron density and atomic coordinates due to random errors in the measurement of F_o*

Atom	Assuming	$\sigma(F_o) = 1$	Assuming	$\sigma(F_o) = .1 (F_o)$
	$\sigma(\varrho_o) e/\text{\AA}^3$	$\sigma(X_n) \text{\AA}$	$\sigma(\varrho_o) e/\text{\AA}^3$	$\sigma(X_n) \text{\AA}$
<i>A'</i>	0.14	0.0060	0.12	0.0059
<i>B'</i>	0.14	0.0058	0.13	0.0055
<i>C'</i>	0.14	0.0050	0.13	0.0051
<i>E</i>	0.14	0.0054	0.13	0.0054
<i>F</i>	0.14	0.0064	0.12	0.0058
<i>G</i>	0.14	0.0073	0.12	0.0062
<i>D</i>	0.14	0.0049	0.17	0.0057
<i>O</i>	0.14	0.0053	0.12	0.0042

Table 7. *Standard deviation in electron density, $\sigma(\varrho_o) = .22 e/\text{\AA}^3$.
Standard deviations in coordinates*

Atom	$\sigma(X)$ \AA	$\sigma(Y)$ \AA	$\sigma(Z)$ \AA	$\sigma(\text{R.M.S.})$ \AA	Mean $\sigma(\text{R.M.S.}) \text{\AA}$
<i>A'</i>	0.0115	0.0124	0.0105	0.0115	0.0098
<i>B'</i>	0.0093	0.0100	0.0084	0.0093	
<i>C'</i>	0.0081	0.0087	0.0074	0.0081	
<i>E</i>	0.0085	0.0092	0.0077	0.0085	
<i>F</i>	0.0102	0.0110	0.0093	0.0102	
<i>G</i>	0.0116	0.0124	0.0105	0.0115	
<i>D</i>	0.0089	0.0096	0.0081	0.0089	
<i>O</i>	0.0105	0.0112	0.0095	0.0104	0.0925
<i>H_F</i>	0.0771	0.0829	0.0699	0.0768	
<i>H_G</i>	0.0575	0.0618	0.0521	0.0573	
<i>H_{A'}</i>	0.1449	0.1557	0.1314	0.1443	
<i>H_{B'}</i>	0.0918	0.0987	0.0833	0.0915	

¹⁹ H. LIPSON and W. COCHRAN, The determination of crystal structure. Crystalline State Vol. III. Bell, London (1953) 288.

²⁰ D. W. J. CRUICKSHANK, The accuracy of electron density maps in x-ray analysis with special reference to dibenzyl. Acta Crystallogr. 2 (1949) 65–82.

Using the expressions derived by CRICKSHANK²⁰ the standard deviation in electron density and coordinates based on the measured structure factors and calculated structure factors given in the Table 3 are calculated and given in Table 7.

Standard deviations in the different bond lengths in the asymmetric unit were calculated using the relation $\sigma_{AB}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2$ where σ_{AB} denotes standard deviation in the bond length between two atoms A and B and the results are given in Table 8.

Table 8. *Standard deviation in bond lengths*

Bond		Bond length Å	Standard deviation Å
$A'B'$	(C—C)	1.366	0.0148
$B'C'$	(C—C)	1.388	0.0123
$C'E$	(C—C)	1.372	0.0117
EF	(C—C)	1.395	0.0133
FG	(C—C)	1.378	0.0154
GA'	(C—C)	1.410	0.0163
ED	(C—C)	1.478	0.0122
	single		
$C'D'$	(C—C)	1.478	0.0120
	single		
DO	(C=O)	1.224	0.0137
FH_F	(C—H)	0.904	0.0775
GH_G	(C—H)	1.111	0.0584
$A'H_{A'}$	(C—H)	1.021	0.1448
$B'H_{B'}$	(C—H)	0.866	0.0920

The above values of the standard deviation in bond lengths corresponds to a standard deviation of the order of 1° for the bond angles.

9. Discussion of results

The anthraquinone molecule with all its carbon and oxygen atoms forms a planar structure with a maximum deviation 0.005 Å for the carbon C'' . In view of the mean R.M.S. standard deviation 0.0098 Å of the carbon and oxygen atoms, this deviation may very well be imagined to be due to the series-termination effect. Even the hydrogen atoms are found to be in the molecular plane within the limits of mean R.M.S. standard deviation 0.0925 Å obtained for them separately. Under these considerations the planar structure of the anthraquinone molecule is highly probable. Similar conclusions were arrived at for the aromatic hydrocarbons naphthalene and anthracene^{12,13}.

resonance structures, each of the bonds in the outer benzene rings possesses a double bond character of 50% and the interatomic distance corresponding to Pauling and Brockway curve²¹ is 1.39 Å.

The differences thus seen between this approximate method of treatment and the present analysis of the structure may become explicable when the much more numerous excited structures for anthraquinone are considered. The C—C single bond (*DE*) in the central benzene ring of the molecule is 1.478 Å with a mean standard deviation of 0.0121 Å, and is only slightly less than the C—C single bond observed

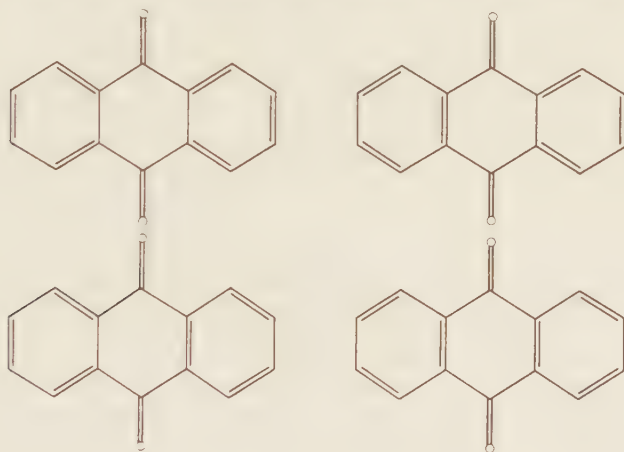


Fig. 7. Canonical structures of anthraquinone

in other aromatic compounds. In view of the partial ionization of the $>C=O$ bond⁶ this slight decrease in the length of the C—C single bond may be quite plausible. According to the idea given by PAULING²², the effect of formal positive charge on an atom is to reduce its covalent radius, and the effect of the formal negative charge is to give an opposite effect. In the *DE* bond, *D* is positively charged and so a slight reduction in its radius is expected, resulting in the shortening of the bond. It is difficult to make any quantitative estimation unless the effect of partial ionization of a particular bond on the neighbouring atoms is better understood. Finally coming to the $>C=O$ bond (*DO* in Fig. 6) it is interesting to note that it is much longer (1.224 Å)

²¹ L. PAULING and L. O. BROCKWAY, Carbon-carbon bond distances. Revised values of covalent radii. J. Amer. Chem. Soc. **59** (1937) 1223–1236.

²² L. PAULING, The nature of chemical bond. Oxford University Press (1939) 75.

than what it was previously observed (1.15 Å). The standard deviation of this bond being only 0.0137 Å, the difference becomes quite significant. This increase from the previously observed value is not surprising if we consider the ionic character of the bond. Following the reasoning by PAULING²² and LOWRY²³ 'for multiple bonds between atoms of different electronegativity such as the carbon-oxygen double bond in aldehydes and ketones', it is expected that in the anthraquinone $>C=O$ bond a resonance between $>C::\ddot{O}:$ and $>C^+:\ddot{O}^-:$ is more

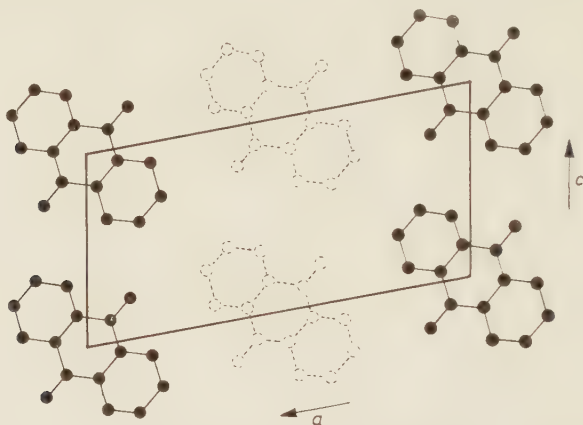


Fig. 8. Projection on (010). The dotted molecules have their centres in planes $b/2$ above and below the black ones

likely. The observed bond length for this bond is in close agreement with that obtained by PAULING for this bond (1.24 Å). The bond length of $>C=O$ observed in 1,5-dichloroanthraquinone²⁴ is 1.25 Å.

More or less good symmetry is displayed in the C—H bonds. The bonds with carbon atoms (B' and F) nearer to the centre of the molecule are very nearly equal to one another. The bonds attached to the end carbon atoms (A' and G) are roughly equal to each other, but differ slightly from the other group. The C—H bond observed in anthracene¹³ is 1.10 Å and those observed in adenine hydrochloride²⁵ are 1.00 Å and 0.85 Å. The average value of the chemically equivalent C—H bonds

²³ T. M. LOWRY, Studies of electrovalency, Part I—The polarity of double bonds. *J. Chem. Soc.* **123** (1923) 822–831.

²⁴ M. BAILEY, The crystal structure of 1:5-dichloroanthraquinone. *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 103–107.

²⁵ W. COCHRAN, The structures of pyrimidines and purines. *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 81–92.

in anthraquinone are 0.885 Å and 1.066 Å with a mean standard deviations of 0.085 and 0.102. These values agree well within experimental error with the values observed in other crystals and the expected value of 1.08 Å for the bond²².

The peak densities of the atoms fall gradually on passing from the centre of the molecule outwards (Table 4), with greater spread in the electron distribution for the end atoms. This effect, also observed in naphthalene and anthracene, is readily explicable if we adopt the idea of ROBERTSON *et al.*^{12,13}, that the molecule is supposed to be a rigid body vibrating about its centre.

The arrangement of molecules in the anthraquinone crystal can be well understood from its *b* axis projection (Fig.8). Molecules are grouped in a zigzag way in space with their planes in consecutive layers being inclined to one another at an angle of $54^{\circ} 28'$. Molecules are, however, very well resolved in the (010) plane. The molecular nearest approach is 3.51 Å.

Acknowledgements

The author places on record his deep feelings of gratitude to Professor K. BANERJEE, D.Sc., F.N.I., Head of the Department of Physics, University of Allahabad, for his valuable guidance and encouragement throughout the progress of the work carried out in the x-ray laboratories of the Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta and Allahabad University. His sincere thanks are also due to Dr. R. K. SEN, D.Sc. for very helpful suggestion and discussions during the course of the work and to his colleagues for assisting him in various ways. The author is also thankful to the Ministry of Education, Government of India and the Council of Scientific and Industrial Research for financial assistance and the authorities of the Indian Association for the Cultivation of Science and Allahabad University for providing facilities in carrying out the work.

Measurement of x-ray intensities from reversed films

By WALTER M. MACINTYRE* and GEORGE THOMSON

Chemistry Department, The University, Glasgow, Scotland

With 1 figure

(Received August 17, 1959)

Auszug

Es wird eine Methode der photographischen Umkehr von Ilford Fast Blue-Sensitive X-ray-Filmen beschrieben und gezeigt, daß auf derart erzeugten Positiven die Intensitäten von Röntgenstrahl-Interferenzen mittels eines Photometers direkt gemessen werden können. Die Genauigkeit ist vergleichbar mit der Genauigkeit der besten visuellen Schätzungen an Negativen.

Abstract

A method is described for the photographic reversal of Ilford Fast Blue-Sensitive X-ray Film. From such positives the intensities of x-ray diffraction spectra can be measured directly, using a photometer. The accuracy is comparable to the best visual estimates made from negatives.

Introduction

X-ray diffraction spectra, as recorded on x-ray film, are not of uniform density. Suppose any such reflection to be divided into a number n of equal areas, where n is sufficiently large that the optical density within each area is uniform. Then, if T_r is the percentage optical transmission of the r^{th} such area,

$$\text{integrated intensity of reflection} = \sum_{r=1}^n k_r (100 - T_r)$$

where k_r is the proportionality constant relating the optical transmission of the r^{th} small area to its integrated intensity.

* Present address: Chemistry Department, University of Colorado, Boulder, Colorado, U.S.A.

If k_r were independent of T_r then one photometer reading of the optical transmission through the whole reflection would yield the integrated intensity. Unfortunately, on an x-ray negative film this is not the case. Below an optical transmission of about 60 per cent k_r is no longer independent of T_r . Very few reflections in any given x-ray diffraction pattern have everywhere an optical transmission greater than 60 per cent, and so very few intensities can be measured by a single direct photometer reading on an x-ray negative¹.

If, however, the range of optical transmission over which k_r is independent of T_r could somehow be extended, then it would be possible to measure the integrated intensities of reflections showing a wider range in optical density.

This was achieved by DAWTON in his positive print method^{2,3}, in which the intensities of the reflections are measured on a positive print made from the negative. If the exposure time of the positive and the conditions of development of both the negative and the positive are properly controlled, the relationship between x-ray intensity and optical transmission on the positive is linear over a much wider range, from zero transmission up to about 70 per cent. Thus, by employing a multiple film technique, the intensities of all the reflections in a given diffraction pattern may be measured directly from the positive prints with a high accuracy using a very simple photometer. The method has one disadvantage: it involves three critical variables—the development of the negative, the exposure time of the positive, and the development of the positive.

The present work was undertaken in an effort to obtain films with the same properties as DAWTON's prints by using a process with fewer critical variables. It seemed possible that this could be achieved by means of photographic reversal—a well-known process with a variety of applications in optical photography⁴—which yields a positive image on the film on which the original exposure was made. This is achieved by the following steps. First, the film is exposed and developed but not fixed; secondly, the silver image produced by this development is

¹ S. C. WALLWORK and K. J. STANDLEY, Photometry of single-crystal x-ray photographs. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 272–275.

² R. H. V. M. DAWTON, The integration of large numbers of x-ray crystal reflections. *Proc. Physic. Soc. [London]* **50** (1938) 919–925.

³ R. G. WOOD and G. WILLIAMS, The positive print method of measuring x-ray reflections from a single crystal. *J. Sci. Instrum.* **25** (1948) 202–204.

⁴ c.f. inter alia K. HENNEY and B. DUDLEY, *Handbook of photography*.

dissolved out; and finally the remaining undeveloped silver halide is exposed to light and given a second development. In the process described below for x-ray films there is only one critical stage—the second development.

Experimental

Attempts were made to work out a reversal process for several different types of material—Ilford 8B21 Recording Film, Ilford Industrial G X-ray Film, Ilford Fast Blue-sensitive X-ray Film, and Kodak Medical X-ray Film. A successful process was worked out only for Ilford Fast Blue-sensitive X-ray Film. This is the process described below.

A very long first development was given using Ilford ID19 developer. It was found that an error of one or two minutes in this development had no effect upon the final product.

The bleaching agent was a mixture of potassium permanganate, ammonium persulphate and sulphuric acid. After treatment with this solution the film was stained with the lower oxides and hydroxides of manganese. These stains were cleared using a solution of sodium metabisulphite. After the films had been in the bleaching solution for a few minutes, the main darkroom lighting was switched on. The remainder of the process was carried out under this light, and so the film was completely exposed before the second development. After bleaching and clearing the emulsion tended to swell and peel off its base. This condition was avoided by soaking the films in a formalin hardener before the second development.

The second development was carried out using a developer designed for the purpose. Time and temperature of this development must be carefully controlled. The developer used is rather dilute, since the second development is interrupted and, in fact, is not permitted to proceed very far. Because the first development and the exposure to light are allowed to go to infinity, all the critical elements of the Dawson process are concentrated in this final stage.

When the films of a multiple film series were processed together, each film was held in a frame. The frames were then fitted into a rack and kept there until processing was complete.

Processing conditions were as follows:

First development	23 ± 1 minutes with gentle regular agitation
Washing ^(a)	8 ± 2 minutes
Bleaching	10 ± 2 minutes with vigorous agitation

Washing ^(a)	5 \pm 1 minutes
Clearing	1 to 2 minutes
Washing ^(a)	5 \pm 1 minutes
Formaldehyde hardener	15 \pm 2 minutes
Washing ^(a)	5 \pm 1 minutes
Second development ^(b)	4 minutes 15 seconds \pm 15 seconds with vigorous agitation
Rinse in water ^(c)	10 seconds <i>no longer</i>
Fixing	10 \pm 2 minutes
Final washing ^(a)	4 to 5 minutes.

The temperature of developing solutions should be maintained at $18.0^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$, and of all other solutions and washing water at $18^\circ \pm 2^\circ\text{C}$.

(a) Washing times given are those found by experiment to give the most satisfactory reversed films.

(b) In the second development the character of the agitation is important. The films should be agitated in a circular movement in a vertical plane. The ideal agitation consists of a fixed number of movements in a clock-wise direction, followed by the same number of movements in a counter-clockwise direction, then the same number of movements in the clockwise direction again, and so on. This is necessary since development is being interrupted. If agitation consists of movement up and down the direction of a straight line, striations will be seen on the reversed film, i.e., alternate regions of low and high photographic density, due to non-uniform flow of developer.

(c) If, after the second development, the films were soaked in water for much longer than 10 seconds, the emulsion began to swell. It was found better simply to dip the films three or four times in clean water and transfer them rapidly to the fixing bath.

Processing solutions

First developer: Ilford ID-19.

Bleaching solution: *A* Potassium permanganate 4 g per litre,
B Ammonium persulphate 0.5 g and concentrated sulphuric acid 5 ml in 1 litre solution.

For use, equal volumes of *A* and *B* were mixed immediately before use. After being used once, the bleaching solution should be discarded since it contains a sludge of the lower oxides and hydroxides of manganese.

Clearing solution: Aqueous sodium metabisulphite solution 40 g per litre. This solution can be used several times.

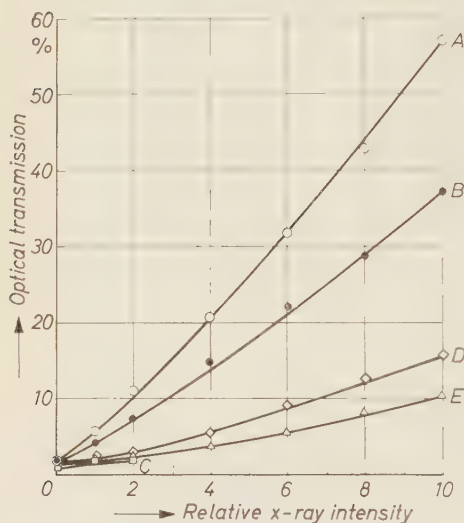
Formaldehyde hardener: 100 ml 40 per cent solution made up to 1 litre with water. This solution can be used several times.

Second developer: Metol 11 g, hydroquinone 45 g, sodium carbonate heptahydrate 780 g, potassium bromide 28 g, sodium carbonate (anhydrous) 42 g, water to make up to 5 litres solution. Dissolve the chemicals in the order given. For use dilute one volume of this stock solution with three of water.

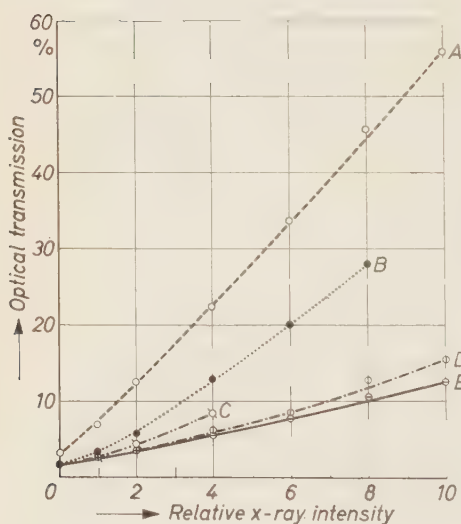
Fixer Ilford IF-9 acid fixer.

Notes on preparation of solution

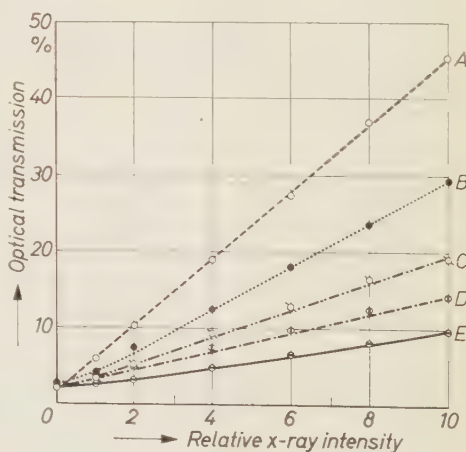
Developers. It was found that the best way to make up large quantities of developer of reliable activity was to avoid the use of hot water and to agitate by means of a chromium-plated mechanical stirrer operated at high speed while a stream of oxygen-free nitrogen was directed into the vortex and over the surface of



a



b



c

Fig. 1. Characteristic curves for three multiple-film series, a, b, and c. A is the curve for the top film of each series. All three were processed under the conditions described in the text, except for the second development. Second development times at 18°C were (a) 4 min, (b) 4 min 15 sec, and (c) 4 min 30 sec.

the solution. This procedure minimizes oxidation of developing agent and of sodium sulphite. (Presence of sodium sulphate reduces the activity of the developer.)

Ammonium persulphate-sulphuric acid solutions. In the interests of safety, the two reagents should first be dissolved separately in water to form dilute solutions which are then mixed.

Results

In Fig. 1 are shown the characteristic curves of three multiple-film series given the same x-ray exposure and processed identically except for the second development. It will be observed that the characteristic curves are linear over the range shown. Experience has shown that these curves can be relied upon to be linear from zero to 70 per cent transmission. Thus, by using a multiple-film series, an entire diffraction pattern may readily be measured on reversed films.

Table 1. Observed structure factors for $h0l$ zone of anthracene

Reflection	F_o R.S.18	F_o R.S.19	F_o Robertson ⁵	Reflection	F_o R.S.18	F_o R.S.19	F_o Robertson ⁵	Reflection	F_o R.S.18	F_o R.S.19	F_o Robertson ⁵
0 0 2	20.8	21.2	23.7	2 0 1	5.4	5.5	4.5	4 0 $\overline{10}$	10.5	11.0	10.3
0 0 3	14.4	13.9	14.0	2 0 2	4.1	4.2	4.3	4 0 2	4.1	3.8	3.7
0 0 4	20.8	21.5	24.6	2 0 3	4.8	4.6	4.4	4 0 3	7.8	8.0	7.6
0 0 5	16.2	16.2	16.9	* 2 0 4	24.2	24.3	25.5	4 0 4	7.8	7.4	8.4
0 0 6	6.0	7.0	6.0	2 0 5	9.4	9.2	9.3	6 0 0	9.6	8.8	7.3
* 2 0 $\overline{2}$	24.9	25.6	25.5	4 0 0	3.8	4.3	3.9	6 0 1	15.1	15.2	11.2
2 0 $\overline{3}$	13.7	14.7	14.5	4 0 $\overline{1}$	3.4	3.5	3.5	6 0 3	3.6	4.7	4.9
2 0 $\overline{4}$	3.2	3.3	3.3	4 0 $\overline{2}$	6.7	6.8	6.3	6 0 4	3.8	4.1	4.6
2 0 $\overline{5}$	5.0	5.0	5.0	4 0 $\overline{3}$	7.0	6.6	6.2	6 0 5	20.2	19.8	20.6
2 0 $\overline{6}$	5.2	5.2	5.4	4 0 $\overline{4}$	12.0	11.5	12.3	6 0 6	5.9	5.9	5.3
2 0 $\overline{7}$	4.3	4.2	4.4	4 0 $\overline{5}$	5.1	5.1	5.0	6 0 9	18.2	17.4	16.4
2 0 $\overline{8}$	3.1	3.1	2.6	4 0 $\overline{6}$	5.3	5.0	5.2	6 0 10	17.9	17.3	16.6
2 0 $\overline{9}$	11.4	10.8	9.2	* 4 0 $\overline{7}$	24.2	23.3	26.6				

In Table 1 are shown structure factors measured for the ($h0l$) zone of anthracene. R.S.18 and R.S.19 are two multiple-film series processed by the reversal method described above. Different crystals were used for each exposure. For comparison are listed structure factors measured by ROBERTSON both with an ionization chamber and with an integrating photometer. All three sets of observations have been placed on the same scale.

⁵ J. M. ROBERTSON, The crystalline structure of anthracene. A quantitative x-ray investigation. Proc. Roy. Soc. [London] A **140** (1933) 79–98.

The discrepancy between the structure factors measured from R.S.18 and those measured by ROBERTSON, calculated by the expression $\frac{\sum ||F_o'| - |F_o||}{\sum |F_o|} \times 100$ is 8.6 per cent. F_o' is the structure factor obtained from a reversed pack of films and F_o the structure factor obtained by ROBERTSON. The corresponding discrepancy between the structure factors from R.S.19 and those obtained by ROBERTSON is 7.7 per cent, while the discrepancy between the structure factors from R.S.18 and R.S.19 is 3.6 per cent.

D. C. PHILLIPS has made some very accurate measurements on anthracene using a proportional counter spectrometer, measurements as yet unpublished. There are in his measurements 32 reflections common to the R.S.18 and R.S.19 series. Taking the averages of PHILLIPS' structure factors and those of the R.S.18 and R.S.19 series and putting them on the same scale one gets two series of structure factors whose discrepancy is 6.3 per cent.

Accuracy of the results

Structure factors derived from visually estimated intensities can usually be relied upon to be accurate to within 5 to 10 per cent. In the case of the structure factors measured for anthracene there is a discrepancy of 7.7 per cent between the measurements of ROBERTSON and those made from the R.S.19 reversed pack. Although the former of the two sets of measurements is very accurate, it is in error to some small extent. Suppose that the discrepancy between these measurements and the true value of the structure factors is d per cent. Then by adding the discrepancies we find that the maximum error associated with the measurements made on the reversed films is $(7.7 + d)$ per cent; the minimum error is given by the differences of the discrepancies and is $(7.7 - d)$ per cent. The value of d cannot be determined since its evaluation would require exact intensity data and a full knowledge of the extinction of the radiation caused by the crystal during reflection of the x-ray beam. However, an estimated value of 3 for d would not be unreasonable. With this value of d the discrepancy between the values of the structure factors of the anthracene reflections measured from the reversed films of R.S.19 and their true values would lie between 4.7 and 10.7 per cent. This places the discrepancy between the limits of accuracy of the visual estimates. The same may be said of the structure factors measured from the reversed films of R.S.18.

Reproducibility of the measurements

The discrepancy between the structure factors measured from the reversed films of R.S.18 and R.S.19 is 3.6 per cent. This agreement is good considering that the comparison is being made between two different exposures processed at different times. Two different visual estimates of intensity from the same films are considered adequate if they agree to within 10 per cent, i.e., if the structure factors agree to within 5 per cent. Measurements of intensity made at different times on the same reversed films agree to within 1 to 2 per cent; this is the photometer error.

Discussion

The reversal technique for measuring intensities possesses the usual advantages of photographic methods: the films give a permanent record of the reflections; indexing the reflections is easy; and checking the value of the intensity of any reflection is not difficult.

The outstanding feature, however, of this method is the high speed at which intensities can be measured. The time needed to measure the intensity of a reflection is simply the time required to take two photometer readings and to record them in a notebook. In one case 120 reflections were measured and checked in three hours. Visual estimation and checking of these same reflections on direct films took about 35 hours.

Against this speed in the measurement of the intensities must be set two factors. So far, it has been possible to work out a reversal procedure only for Ilford Fast Blue-Sensitive X-ray Film. This is a single-coated film and has a film speed about one-half that of the double-coated Ilford Industrial G X-ray Film⁶, the film normally used in Britain when the intensities are to be estimated visually. Also when any film is to be reversed it must be given twice the exposure required to produce a good negative⁶. Therefore, if a certain number of reflections are observed on Ilford Industrial G X-ray Film, Ilford Fast Blue-Sensitive Film must be given four times that exposure in order to have the same number of reflections observed on the reversed films. Accordingly, where long exposures are required, the time which will elapse between first putting the film in the camera and obtaining the intensities will be much the same whether we use the reversal

⁶ R. J. HERCOCK, Ilford X-ray Research Laboratory—private communication.

method with Fast Blue-Sensitive X-ray Film or the visual estimation method with Industrial G X-ray Film. On the other hand, (it must be emphasised that), whenever it is necessary to give the Fast Blue-Sensitive X-ray Film a long exposure, useful work can be done meanwhile.

Acknowledgements

The photometer used in this work was that designed by WOOD and WILLIAMS for use with positive prints³. The authors are indebted to Dr. ROGERS of the University of South Wales, Cardiff, for the loan of this instrument. They also wish to express their appreciation of the help and constant encouragement of Professor J. M. ROBERTSON throughout this work.

Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur

III. Weitere Möglichkeiten des isomorphen Ersatzes im Gitter der Blei-Apatite (Pyromorphite)

Von LUDWIG MERKER und HANS WONDRATSCHKE*

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

(Eingegangen am 24. Juni 1959)

Abstract

A description is given of some new substances with apatite structure deriving from pyromorphite. The anions of one of these are composed solely of SiO_4 -tetrahedra. It appears that the halogen positions of the apatite structure are not or only partly occupied. Whether similar conditions are liable to occur in the calcium apatites is at present unknown.

Auszug

Es werden einige neue Substanzen mit Apatit-Struktur beschrieben, die sich vom Pyromorphit herleiten. Eine von diesen besitzt nur SiO_4 -Tetraeder als Anionen. Die Halogenplätze der Apatit-Struktur sind bei diesen Verbindungen anscheinend frei oder nur teilweise besetzt. Ob derartige Verhältnisse auch bei den Calcium-Apatiten auftreten können, ist noch nicht bekannt.

In zwei früheren Mitteilungen^{1,2} haben wir apatitartige Substanzen des Formeltyps $\text{Pb}_5(\text{XO}_4)(\text{YO}_4)_2$ und $\text{Pb}_4\text{A}(\text{YO}_4)_3$ mit $\text{X} = \text{Si, Ge}$; $\text{Y} = \text{P, As, V}$ und $\text{A} = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl}$ beschrieben. Daneben führten wir noch eine Reihe weiterer Austauschversuche von Kationen und Anionen durch, die teilweise ebenfalls Substanzen mit diesem Strukturtyp lieferten. Vor allem handelte es sich um Einbauversuche von Bi^{3+} als Kation und SO_4^{2-} , BO_4^{5-} und AlO_4^{5-} als Anion.

* Jetzt: Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, Schweiz.

¹ H. WONDRATSCHKE und L. MERKER, Eine Reihe von neuen Verbindungen mit apatitartiger Struktur. *Naturwiss.* **43** (1956) 494–495.

² L. MERKER und H. WONDRATSCHKE, Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur II. Die Gruppe der Alkali-Blei-Verbindungen. *Z. Kristallogr.* **109** (1957) 110–114.

Es gelang, aus der Schmelze folgende Verbindungen zu erhalten:

$\text{Pb}_3\text{BiTl}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ in hexagonalen Nadeln mit den Gitterkonstanten $a = 9,78 \text{ \AA}$, $c = 7,34 \text{ \AA}$, $c/a = 0,750$. Das Röntgenpulverdiagramm ist von dem der Verbindung $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ kaum zu unterscheiden.

$\text{Pb}_4\text{Bi}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ in Stengeln mit $a = 9,76 \text{ \AA}$, $c = 7,26 \text{ \AA}$, $c/a = 0,744$.

Weniger gut, aber noch deutlich in diesem Strukturtyp kristallisierten Schmelzen der Zusammensetzung

$\text{Pb}_4\text{Na}(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)$ mit $a = 9,79 \text{ \AA}$, $c = 7,29 \text{ \AA}$, $c/a = 0,744$ aus einem klaren Apatit-Diagramm, wobei die Linien jedoch eine schwache Aufspaltung zeigten;

$\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_3$ mit vielen Fremddlinien und breiten Apatit-Linien im Röntgendiagramm, die sich aber noch gut mit den Gitterkonstanten $a = 9,7-9,8 \text{ \AA}$, $c = 7,2-7,3 \text{ \AA}$ indizieren lassen. Dies dürfte der erste Silikat-Pyromorphit sein, der nur SiO_4 -Tetraeder als Anionen enthält³.

Unbekannte Röntgendiagramme, die wahrscheinlich gar nicht von homogenen Substanzen herrühren, erhielten wir bei Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{AlO}_4)$, $\text{Bi}_2\text{Tl}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{Bi}_5\text{Tl}_5(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$ und $\text{Pb}_5(\text{BO}_4)(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)$.

Alle diese Schmelzen waren in ihrer Zusammensetzung so gewählt worden, daß sie als Abwandlungen von Verbindungen aufgefaßt werden können, bei denen die Halogenlagen der Struktur anscheinend unbesetzt sind. Offensichtlich wird hierbei zum Teil schon die Grenze der möglichen Ersetzbarkeit überschritten.

Nicht ganz in diese Reihe gehört der Oxyppyromorphit, auf den wir durch eine Arbeit von ROOKSBY⁴ aufmerksam gemacht wurden. Im Gegensatz zu den oben aufgeführten Substanzen sind hier Ionen (O^{2-}) vorhanden, die einen Teil der Halogenlagen der Apatitstruktur einnehmen müssen. Wir haben Schmelzen im System $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ mit der Zusammensetzung des Oxyppyromorphits $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ und in deren Umgebung durchgeführt und schöne Einkristallnadeln erhalten. Die hexagonalen Gitterkonstanten sind $a = 9,84 \text{ \AA}$, $c = 14,86 \text{ \AA} = 2 \cdot 7,43 \text{ \AA}$. Die Verdoppelung der c -Konstanten deutet auf einen geordneten Einbau der Sauerstoff-Ionen, welche die Hälfte der Halogenplätze

³ Einen reinen Silikat-Apatit [*synth.* $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$] beschreiben G. TRÜMEL und W. EITEL. Die Synthese von Silikatapatiten der Britholith-Abukumalit-Gruppe, *Z. Kristallogr.* **109** (1957) 231—239.

⁴ H. P. ROOKSBY, Identification by x-ray diffraction of crystalline inclusions in glass. *Analyst* **77** (1952) 759—765.

des Apatit-Gitters besetzen. Eine genauere Untersuchung der Struktur ist im Gange. Für die Existenz von Blei-Apatiten mit teilweiser Besetzung der Halogenlagen spricht auch die beobachtete Mischkristallbildung zwischen Halogenpyromorphiten und Alkalipyromorphiten des in² beschriebenen Typs $Pb_4A(PO_4)_3$ ($A = \text{Alkali}$), unter eventueller Beteiligung von Silikopyromorphit $Pb_5(SiO_4)(PO_4)_2$ ⁵.

Diese und die oben angeführten früheren Arbeiten zeigen, daß bei den Pyromorphiten außerordentlich weitgehende Ersetzbarkeit beobachtet werden kann. Zwar entsteht bei den letzten Schmelzen das Apatit-Gitter nicht mehr ohne weiteres, doch kann es durchaus sein, daß durch geeignetes Tempern oder andere Präparationstechnik auch hier noch Pyromorphite erhalten werden können. Schließlich könnte man z. B. noch an den Einbau von Chromat, Molybdat, Wolframat oder auch Seltenen Erden denken, um auf diese Weise die Mannigfaltigkeit der Pyromorphit-Substanzen zu vergrößern.

Die weitreichenden Einbaumöglichkeiten bei den Pyromorphiten werfen die Frage auf, ob bei den entsprechenden Calcium-Verbindungen, den eigentlichen Apatiten, ähnliche Verhältnisse auftreten können. Die Erfahrungen bei den Bleiverbindungen zeigen, daß röntgenographische Pulveraufnahmen wegen ihrer Vieldeutigkeit allein unzureichend sind, und daß das Apatit-Gitter als solches weit stabiler ist, als man bisher annahm. Die bisher als notwendig angenommene volle Besetzung der Halogenplätze scheint, wenigstens bei den Bleiverbindungen, unwesentlich zu sein: wie sich hierin die Apatite verhalten, ist noch nicht bekannt. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier wegen der höheren Temperaturen erheblich größer, auch wurde dieser Frage anscheinend noch nicht genügend Aufmerksamkeit gewidmet. Doch ist sie wegen der biologischen und technischen Wichtigkeit der Apatite besonders bedeutungsvoll.

⁵ L. MERKER und H. WONDRA TSCHKE, Zur Mischkristallbildung zwischen halogenhaltigen und halogenfreien Blei-Apatiten (Pyromorphiten). In Vorbereitung.

Lattice constants of synthetic gerhardtite (orthorhombic basic cupric nitrate)*

By CARL W. F. T. PISTORIUS**

Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles, California

(Received October 9, 1959)

Auszug

Es wurde gefunden, daß synthetischer Gerhardtit, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, rhombisch kristallisiert. Die Gitterkonstanten sind $a = 11,051 \text{ \AA}$, $b = 5,975 \text{ \AA}$, $c = 6,891 \text{ \AA}$; die Elementarzelle enthält $2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$; die berechnete Dichte ist $3,504 \text{ g/cm}^3$.

Abstract

Synthetic gerhardtite, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, crystallizes in the orthorhombic system with a unit cell of $a = 11.051 \text{ \AA}$, $b = 5.975 \text{ \AA}$, $c = 6.891 \text{ \AA}$. The unit cell contains $2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, and the calculated density is 3.504 g/cm^3 .

Gerhardtite is orthorhombic dipyramidal, with

$$a : b : c = 0.9206 : 1 : 1.1498^{1,2}.$$

An artificial dimorphous monoclinic phase also is known.

Basic cupric nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, was prepared by mixing aqueous solutions of Baker's analyzed reagent grade cupric nitrate and sodium acetate, and boiling. The blue-green basic nitrate precipitates. This substance is identical to the natural mineral gerhardtite¹.

* Publication no. 166 of the Institute of Geophysics.

** On leave from the National Physical Research Laboratory, South African Council for Scientific and Industrial Research, P. O. Box 395, Pretoria, Union of South Africa.

¹ H. L. WELLS and S. L. PENFIELD, Gerhardtite and artificial basic cupric nitrates. *Am. J. Sci.* [3] **30** (1885) 50—57.

² J. THOREAU, Sur la decouverte d'un nitrate de cuivre, la gerhardtite, au Katanga. *Soc. géol. Belgique, Ann.* **46** (1923) B 285—290.

The x-ray powder diffraction pattern of the finely ground precipitate was obtained in a Norelco recording diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a Ni filter. The scanning speed was $1^\circ (2\theta)$ per minute. Precalibrated high-purity sodium chloride was used as an internal standard.

The assignment of indices to the peaks was made by using the goniometric value for the axial ratios of natural gerhardtite². All the observed diffraction peaks could be satisfactorily assigned indices on the basis of an orthorhombic lattice with the following unit-cell dimensions, obtained by a least-squares treatment:

$$\begin{aligned}a &= 11.051 \pm .004 \text{ \AA} \\b &= 5.975 \pm .004 \text{ \AA} \\c &= 6.891 \pm .004 \text{ \AA}\end{aligned}$$

The present axial ratios,

$$a : b : c = 1.849 : 1 : 1.153,$$

agree well with the goniometric values² if the goniometric a dimension is doubled.

Table 1. Powder data for artificial gerhardtite

$d_{\text{obs.}}$ in \AA	$d_{\text{calc.}}$ in \AA	hkl	100 I/I ₀	$d_{\text{obs.}}$ in \AA	$d_{\text{calc.}}$ in \AA	hkl	100 I/I ₀
6.89	6.891	001	100	1.334	1.333	115	2
4.09	4.057	210	7	1.319	1.321, 1.322	811, 433	4
3.443	3.445	002	67	1.315	1.314	440	2
2.999	2.988, 2.985	020, 012	4	1.301	1.301, 1.303	703, 034	2
2.780	2.763	400	10	1.267	1.268	234	2
2.660	2.660	121	40	1.261	1.262	315	4
2.560	2.564	401	1	1.259	1.259, 1.258	632, 604	4
2.516	2.516	302	6	1.245	1.244	143	1
2.454	2.456	221	36	1.230	1.231, 1.228	614, 334	1
2.298	2.297	003	2	1.208	1.209, 1.208	901, 415	2 b
2.256	2.257	022	12	1.201	1.203	910	1
2.149	2.144, 2.155	013, 402	8	1.174	1.177, 1.171	051, 151	2
2.072	2.073	510	22	1.152	1.152	251	2
1.848	1.842, 1.853	600, 313	4 b	1.149	1.148	006	1
1.775	1.779, 1.776, 1.777	601, 512, 520	6	1.144	1.144	641	1
1.725	1.724, 1.729, 1.723	032, 223, 004	4	1.136	1.136, 1.136, 1.135	920, 912, 830	1
1.709	1.705, 1.704	611, 132	10	1.131	1.133	035	1
1.584	1.586	214	12	1.083	1.082, 1.082	352, 903	1
1.569	1.568, 1.567	620, 612	10	1.077	1.078, 1.077	922, 804	2
1.520	1.520	423	12	1.073	1.073, 1.073	741, 026	2
1.481	1.480, 1.480, 1.479	530, 140, 124	12 b	1.047	1.046, 1.047, 1.049	444, 452, 435	2
1.425	1.427	622	3	1.044	1.044, 1.044	416, 253	2
1.421	1.420	414	3	1.029	1.030	326	2
1.410	1.411	241	1	1.020	1.024	10, 2, 1	3
1.405	1.405	523	2	1.021	1.021	353	1
1.391	1.393	333	2	1.007	1.007, 1.006	552, 544	1
1.383	1.384, 1.383	340, 324	2	0.9850	0.9855, 0.9847	914, 007	2
1.380	1.381	800	1	0.9827	0.9820, 0.9830	743, 260	2
1.350	1.352	630	2	0.9810	0.9814, 0.9807, 0.9808	10, 1, 3, 725, 107	1
1.346	1.346	810	3				

* poorly resolved

The calculated density of artificial gerhardtite at 25°C, assuming 2 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$ per unit cell, is 3.504 g/cm³. The pycnometric density of the natural material² is 3.43 g/cm³.

The cell dimensions of the monoclinic phase are³

$$a = 5.576 \text{ \AA},$$

$$b = 6.050 \text{ \AA},$$

$$c = 6.896 \text{ \AA}, \quad \beta = 94^\circ 30'.$$

The relation of these values to the corresponding orthorhombic set is evident.

³ W. NOWACKI und R. SCHNEIDEGGER, Zur Kristallographie des monoklinen, basischen Kupfernitrates, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$. Acta Crystallogr. **3** (1950) 472—473.

Errata

In Table 7 of the article "The mineralogy of väyrynenite, $(\text{Mn}, \text{Fe}) \text{Be}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ " by MARY E. MROSE and OLEG VON KNORRING [Z. Kristallogr. **112** (1959) 275—288] the "<" signs in the last column should be placed before the numbers 1 in the second-last column.

On p. 287, last footnote, the asterisks should be replaced by the superscript ⁴.

Autorenregister zu Band 113

- BARCLAY, G. A., and COX, E. G., 23
bis 29.
- BEKOE, D. A., and TRUEBLOOD, K. N.,
1—22.
- BRASSEUR, H., et POTDEVIN, H., 132
bis 141.
- BROWN, W. L., 297—329, 330—344.
- BRUN, E., HARTMANN, P., STAUB,
H. H., HAFNER, ST., und LAVES, F.,
65—76.
- BUERGER, M. J., 52—56.
- CARRAI, G., and GOTTARDI, G., 373
bis 384.
- COX, E. G., s. BARCLAY, G. A.
- EULER, R., und HELLNER, E., 345 bis
372.
- FISHER, D. J., 77—93.
- GLASSER, L., s. PARRY, G. S.
- GOTTARDI, G., s. CARRAI, G.
- HAFNER, ST., s. BRUN, E.
- HAHN, TH., 403—429.
- HARTMANN, P., s. BRUN, E.
- HELLNER, E., s. EULER, R., s. WEITZ, G.
- HERMANN, C., 142—154.
- HODGKIN, D. C., KAMPER, M. J.,
TRUEBLOOD, K. N., and WHITE,
J. G., 30—43.
- HOPPE, W., und WILL, G., 104—131.
- ITO, T., and MURAOKA, H., 94—98.
- JAGODZINSKI, H., und OPPERMANN, I.,
241—250.
- KAINUMA, Y., and LIPSCOMB, W. N.,
44—51.
- KAMPER, M. J., s. HODGKIN, D. C.
- VON KNORRING, O., s. MROSE, M. E.
- LAVES, F., 265—296.
- LAVES, F., s. BRUN, E.
- LIPSCOMB, W. N., s. KAINUMA, Y.
- MACINTYRE, W. M., and THOMSON, G.,
466—474.
- MEIER, W. M., 430—444.
- MENZER, G., 155—177, 178—194.
- MERKER, L., und WONDRA TSCHKE, H.,
475—477.
- MROSE, M. E., and VON KNORRING, O.,
480.
- MURAOKA, H., s. ITO, T.
- MURTY, B. V. R., 445—465.
- NEUHAUS, A., 195—233.
- OPPERMANN, I., s. JAGODZINSKI, H.
- PARRY, G. S., and GLASSER, L., 57
bis 64.
- PARTHÉ, E., 251—264.
- PISTORIUS, C. W. F. T., 478—480.
- POTDEVIN, H., s. BRASSEUR, H.
- RENNINGER, M., 99—103.
- STAUB, H. H., s. BRUN, E.
- TEMPLETON, D. H., 234—240.
- THOMSON, G., s. MACINTYRE, W. M.
- TRUEBLOOD, K. N., s. BEKOE, D. A.,
s. HODGKIN, D. C.
- WEITZ, G., und HELLNER, E., 385 bis
402.
- WHITE, J. G., s. HODGKIN, D. C.
- WILL, G., s. HOPPE, W.
- WONDRA TSCHKE, H., s. MERKER, L.

Sachregister zu Band 113

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten)

- | | |
|---|--|
| <p> Al_2O_3 195—233.
 Alaun 195—233.
 Albit 65—76, 265—296, 297—329, 330 bis 344.
 Analbit 265—296, 297—329.
 Anorthit 297—329.
 Anorthoklas 265—296.
 Anthrachinon 445—465.
 Arsenxanthat 373—384.
 $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2)_3$ 373—384.

 $\text{BaU}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 $\text{BaU}_6\text{O}_{19} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 Becquerelit 132—141.
 Beryll 195—233.
 Billietit 132—141.
 Bleiapatite 475—477.
 Cr-Böhmmit 195—233.

 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ 403—429.
 C_6N_4 1—22.
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ 445—465.
 $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$ 104—131.
 $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 30—43.
 $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 30—43.
 $\text{CaU}_6\text{O}_{19} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 Chrysoberyll 195—233.
 Cosalit 385—402.
 CrCl_3 195—233.
 Cr_2O_3 195—233.
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 478—480.

 Diamant 99—103.
 Diglycinhydrochlorid 403—429.
 Cr-Diopsid 195—233.

 Feldspäte 65—76, 265—296, 297—329, 330—344. </p> | <p> Fourmarierit 132—141.
 Fuchsit 195—233.

 Ga_2O_3 195—233.
 Gerhardtit 478—480.
 Germanium 99—103.
 Granat 195—233.

 Hemimorphit 23—29.

 $\text{K}(\text{Al},\text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 195—233.
 $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 57—64.
 Kämmererit 195—233.
 Cr-Kaolin 195—233.
 Kieselzinkerz 23—29.
 Kotschubeyit 195—233.

 Meneghinit 345—372.
 MgAl_2O_4 195—233.
 MgCr_2O_4 195—233.
 MgGa_2O_4 195—233.
 Mikroklin 65—76, 265—296.
 Monalbit 265—296, 297—329.
 Cr-Mullit 195—233.

 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 430—444.
 Nakaséit 94—98.
 Natrolith 430—444.

 Oligoklas 330—344.

 $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$, $\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_8$ 241—250.
 $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 $\text{PbU}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 $\text{PbU}_8\text{O}_{25} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ 385—402.
 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_3$ 475—477. </p> |
|---|--|

- $\text{Pb}_3\text{BiTi}(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ 475—477.
 $\text{Pb}_4\text{Ag}_3\text{CuSb}_{12}\text{S}_{24}$ 94—98.
 $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)$ 475—477.
 $\text{Pb}_4\text{Bi}(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ 475—477.
 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ 475—477.
 $\text{Pb}_{13}\text{CuSb}_7\text{S}_{24}$ 345—372.
 Peristerit 330—344.
 Phosphornitrilfluoride 241—250.
 Phyllochloinester 104—131.
 Plagioklase 65—76, 265—296, 297 bis
 329, 330—344.
 Pyromorphitgruppe 475—477.
 Pyrop 195—233.

 Rubin 195—233.

 Sanidin 65—76, 265—296.
 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 23—29.
 Schoepit 132—141.

 Silicium 99—103.
 Smaragd 195—233.
 Cr-Smaragdit 195—233.
 Spinell 195—233.
 $\text{SrU}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 132—141.

 Tetracyanoäthylen 1—22.
 Thortveitit 23—29.

 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 132—141.
 Uwarowit 195—233.

 Vandendriesscheit 132—141.
 Väyrynenit 480.
 Vitamin B_{12} 30—43.

 Wölsendorfit 132—141.

 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 23—29.

